

**Ultraschnelle zeitaufgelöste Elektronenbeugung
an Adsorbatsystemen
auf Siliziumoberflächen:
Vibrationsanregung in Monolagen
und
Dynamik von Phasenübergängen**

Von der Fakultät für Physik
der Universität Duisburg-Essen
zur Erlangung des Grades

Doktor der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

genehmigte Dissertation
von

Dipl.-Phys. Simone Möllenbeck

aus Mülheim an der Ruhr

Gutachter

Prof. Dr. M. Horn-von Hoegen

Prof. Dr. M. Aeschlimann

Tag der Einreichung

30. Dezember 2010

Tag der mündlichen Prüfung

11. April 2011

Schlagworte:

zeitaufgelöste Elektronenbeugung, Pb/Si(1 1 1), In/Si(1 1 1), Si(0 0 1), Vibrationsanregung, Phasenübergänge

Keywords:

time resolved electron diffraction, Pb/Si(1 1 1), In/Si(1 1 1), Si(0 0 1), vibrational excitation, phase transitions

Hiermit versichere ich, dass ich diese Arbeit selbständig und nur unter Verwendung der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe. Alle wörtlich oder inhaltlich übernommenen Stellen habe ich als solche gekennzeichnet.

Duisburg, den 30. Dezember 2010

Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden ultraschnelle zeitaufgelöste Elektronenbeugungs-(TR-RHEED)-Experimente an verschiedenen Adsorbatsystemen auf Silizium-(Si)-Substraten durchgeführt. Durch Anwendung des Debye-Waller Effektes kann experimentell direkt die Schwingungsamplitude der angeregten Adsorbatatome als Funktion der Zeit verfolgt werden. Blei (Pb) bildet auf Si(111) bei einer Bedeckung von $4/3$ Monolagen eine $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -Rekonstruktion aus. Im TR-RHEED-Experiment wird das transiente Verhalten der Intensität der Beugungsreflexe aufgezeichnet. Nach der Anregung mit dem fs-Laserpuls bricht die Intensität auf Grund des Debye-Waller-Effektes ein. Das zeitliche Verhalten des Abregeprozesses kann durch zwei exponentielle Funktionen beschrieben werden: eine schnelle Zeitkonstante von 100 ps und eine deutlich langsamere von 2800 ps. Diese beiden Zeitkonstanten werden zwei unterschiedlichen Phononenmoden des Blei-Adsorbats zugeordnet. Der große Unterschied zwischen den Zeitkonstanten und damit der Kopplung zum Substrat wird durch die Bindungsgeometrie im Strukturmodell erklärt. Zur Bestätigung dieses Erklärungsansatzes wurden TR-RHEED-Experimente an der $(\sqrt{7} \times \sqrt{3})$ -Rekonstruktion von Pb auf Si(111) durchgeführt. Diese Phase mit einer Bedeckung von 1.2 Monolagen zeigt ähnliche strukturelle Elemente. Das transiente Verhalten kann mit denselben zwei Zeitkonstanten beschrieben werden.

Darüber hinaus wurden erste Experimente an der $\beta(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -Phase von Pb/Si(111) durchgeführt. Diese Rekonstruktion mit einer Bedeckung von $1/3$ Monolagen Pb weist einen Phasenübergang zur (3×3) -Rekonstruktion auf, der auch experimentell beobachtet werden konnte. Weitere untersuchte Adsorbatsysteme sind: $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{Ag/Si}(111)$, $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{In/Si}(111)$, $(\sqrt{31} \times \sqrt{31})\text{In/Si}(111)$ und $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{Bi/Si}(111)$.

Im zweiten Teil der vorliegenden Arbeit wurde erstmalig die strukturelle Dynamik von Oberflächen-Phasenübergängen mit TR-RHEED untersucht. Als erstes Modellsystem wurde der Si(001) $c(4 \times 2) - (2 \times 1)$ -Ordnungs-Unordnungs-Phasenübergang gewählt. Die Dynamik dieses Phasenübergangs kann mit TR-RHEED beobachtet werden; die Laue-Ringe, auf denen die $c(4 \times 2)$ -Reflexe liegen, verschwinden im zeitlichen Überlapp nahezu vollständig. Der beobachtete Intensitätseinbruch in den (2×1) -Reflexen ist jedoch sehr klein. Auf Grund der direkten Bandlücke von Silizium kann eine direkte Absorption der Photonen in der Silizium-Oberfläche ausgeschlossen werden. Stattdessen wird die Anregung des Phasenübergangs durch eine Absorption im Oberflächenzustand der gebuckelten Dimere erklärt.

Außerdem wurde der Peierlsartige Phasenübergang von In/Si(111) $(4 \times 1) - (8 \times "2")$ ausführlich analysiert. Der Phasenübergang kann mit zeitaufgelöstem RHEED sehr deutlich beobachtet werden: die Reflexe der $(8 \times "2")$ - verschwinden, während zeitgleich die Intensität in denen der (4×1) -Rekonstruktion ansteigt. Der Intensitätsanstieg kann nicht mit einem einfachen Debye-Waller-Effekt erklärt werden, es findet ein echter struktureller Übergang auf der Oberfläche statt. Es werden fluenz- und basistemperaturabhängige Messungen präsentiert, wodurch gezeigt werden kann, dass eine elektronische Anregung und keine thermische Anregung die Tieftemperatur-Phase zerstört. Es kann zwischen einer kompletten strukturellen Neubildung der $(8 \times "2")$ -Rekonstruktion (Zeitkonstante von > 500 ps) und einer Fortbildung von Keimzellen um zusätzliche Adsorbatatome herum (runter bis zu 50 ps) unterschieden werden. Darüber hinaus kann ein thermisches Abkühlen vor der Strukturänderung beobachtet werden, wenn die Oberfläche über die Phasenübergangs-Temperatur erwärmt wird (Zeitkonstante bis zu 2000 ps).

Summary

In the present work ultra fast time resolved electron diffraction (TR-RHEED) at various adsorbate systems on silicon (Si) substrates was performed. Using the Debye-Waller-effect, the vibrational amplitude of the excited adsorbate atoms can be directly observed in the experiments as a function of time. For a coverage of $4/3$ monolayers Lead (Pb) on Si(111) forms a $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -reconstruction. The transient intensity evolution of the diffraction spots is recorded in a TR-RHEED-experiment. After excitation with a fs-laser pulse the intensity decreases due to the Debye-Waller-effect. The temporal behavior of the de-excitation process can be described with two exponential functions: a short time constant of 100 ps and a long one of 2800 ps. The two time constants can be assigned to two different phonon modes of the Pb-adsorbate. The huge difference between the two time constants and thus difference in the coupling to the substrate is explained by the bonding geometry in the structural model. To confirm this possible explanation, further TR-RHEED-experiments for the $(\sqrt{7} \times \sqrt{3})$ -reconstruction of Pb on Si(111) were performed. The $(\sqrt{7} \times \sqrt{3})$ -reconstruction with a coverage of 1.2 monolayers shows comparable structural elements. The transient intensity evolution can be described with the identical two time constants.

In addition, first experiments on the $\beta(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -phase of Pb/Si(111) are presented. This $\beta(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -reconstruction, with a coverage of $1/3$ monolayers of Pb, shows a phase transition to a (3×3) -reconstruction, which was observed in the experiments. Further investigated adsorbate systems are: $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{Ag/Si(111)}$, $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{In/Si(111)}$, $(\sqrt{31} \times \sqrt{31})\text{In/Si(111)}$, and $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{Bi/Si(111)}$.

In the second part of the present work the structural dynamics of strongly driven surface phase transitions was analysed for the first time with TR-RHEED. As a first model system, the Si(001) $c(4 \times 2) - (2 \times 1)$ order disorder phase transition was analyzed. The dynamics of this phase transition can be observed with TR-RHEED, as the Laue rings on which the $c(4 \times 2)$ -spots are located vanishes almost completely in the temporal overlap. The observed intensity decrease of the (2×1) -reflexes is however quite small. Due to the direct bandgap of Silicon, a direct absorption of the photons in the Silicon substrate can be excluded. Instead, the excitation of the phase transition is explained by absorption in the surface state of the tilted dimer.

Furthermore, the Peierls like phase transition of In/Si(111) $(4 \times 1) - (8 \times 2)$ was analyzed in detail. This phase transition can be observed excellently in TR-RHEED: the diffraction spots of the (8×2) -reconstruction vanish whereas the intensity of the (4×1) -spots increases simultaneously. The intensity increase cannot be explained with a simple Debye-Waller effect. A real structural transition at the surface takes place. Fluence and base temperature dependent measurements are presented to confirm, that the electronic excitation instead of thermal excitation destroys the low temperature phase. Furthermore, a complete structural formation of the (8×2) -reconstruction (time constant of approx. 500 ps) and growth from seeds around adsorbates (down to 50 ps) can be distinguished. In addition, the thermal cooling before the structural change can be observed when the surface is heated above the phase transition temperature (time constant up to 2000 ps).

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung	I
Summary	III
Inhaltsverzeichnis	V
Einleitung	1
1 Grundlagen	5
1.1 Grundlagen der Elektronenbeugung	5
1.1.1 Gitter, Reziproker Raum und Oberflächenrekonstruktionen	5
1.1.2 Allgemeine Beugungstheorie	8
1.1.2.1 Kinematische Näherung	8
1.1.2.2 Beugung an Oberflächen	12
1.1.2.3 Thermische Effekte	14
1.1.3 LEED	18
1.1.4 RHEED	19
1.1.5 Bestimmung der Oberflächen-Debye-Temperatur	22
1.2 Elektronische Anregung	24
1.2.1 Zwei-Temperatur-Modell	25
1.2.2 Thermische Diffusion	27
1.3 Gitterschwingungen	27
1.4 Phasenübergänge	28
1.4.1 Ordnungs-Unordnungs-Phasenübergänge	31
1.4.2 Peierls Übergang und Ladungsdichtewelle	31
2 Experimenteller Aufbau	33
2.1 Das Vakuumsystem	33
2.2 Probenpräparation	35
2.3 Bedampfungsquellen	35
2.4 Das Lasersystem	36
2.4.1 Ti:Saphir-Oszillator	37
2.4.2 Verstärker	37
2.4.3 Erzeugung der zweiten und dritten Harmonischen	39
2.5 Die ps-Elektronenkanone	40
2.6 Der Pump-Probe-Aufbau	42
2.7 Zeitauflösung in TR-RHEED: Velocity Mismatch	44

3	Untersuchte Materialsysteme	47
3.1	Silizium	47
3.1.1	Si(001)	50
3.1.1.1	Phasenübergang Si(001) $c(4 \times 2) - p(2 \times 1)$	51
3.1.2	Si(111)	53
3.2	Bismuth	55
3.3	Blei	57
3.4	Silber	64
3.5	Indium	66
4	Ergebnisse und Diskussion	71
4.1	Zeitaufgelöste Beugungsexperimente an Modellsystemen	71
4.1.1	Bi/Si(111)	71
4.1.1.1	Auswertung zeitaufgelöster Messungen	72
4.1.2	Pb/Si(111)	77
4.1.2.1	Auswertung statischer Messungen	80
4.2	Vibrationsanregung in Adsorbatsystemen auf Silizium	82
4.2.1	SIC($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)Pb/Si(111)	83
4.2.2	($\sqrt{7} \times \sqrt{3}$)Pb/Si(111)	103
4.2.3	$\beta(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ Pb/Si(111)	109
4.2.4	Weitere Adsorbatsysteme	115
4.2.4.1	($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)Bi/Si(111)	115
4.2.4.2	($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)Ag/Si(111)	119
4.2.4.3	($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)In/Si(111) und ($\sqrt{31} \times \sqrt{31}$)In/Si(111)	120
4.2.4.4	Diskussion	122
4.3	Dynamik von Oberflächen-Phasenübergänge	124
4.3.1	Si(001) $c(4 \times 2) - (2 \times 1)$	124
4.3.2	In/Si(111) $(4 \times 1) - (8 \times "2")$	127
5	Zusammenfassung und Ausblick	143
	Literaturverzeichnis	149

„Ein Gelehrter in seinem Laboratorium ist nicht nur ein Techniker; er steht auch vor den Naturgesetzen wie ein Kind vor der Märchenwelt.“

Marie Curie (1867- 1934, Physikerin, 1903 Nobelpreis für Physik und 1911 Nobelpreis für Chemie)

„Ein Experiment ist eine List, mit der man die Natur dazu bringt, verständlich zu reden. Danach muss man nur noch zuhören.“

George Wald (1906- 1997, Physiologe, 1967 Nobelpreis für Medizin)

Einleitung

„Making the molecular movie“ [27] - der Weg zur zeitaufgelösten Elektronenbeugung.

Es besteht schon lange der Wunsch danach, direkt sehen zu können, wie Atome auf Anregung reagieren. Was für eine Bewegung führen Atome nach Anregung mit einem Laserpuls aus und wie ändert sich dadurch z. B. die geometrische Struktur der Fläche? Auf welcher Zeitskala geschehen solche Prozesse? Was ist die Dynamik von Phasenübergängen? Wie unterscheidet sich die Reaktion des Elektronensystems von der der Struktur? Von besonderem Interesse sind solche Prozesse auf Oberflächen mit Adsorbatatomen. Um diese Fragen beantworten zu können -um ein atomares (oder auch molekulares) Movie drehen zu können- wird ein Experiment mit hoher Zeitauflösung, das sensitiv auf atomare Bewegungen und Schwingungen ist, benötigt. Eine Methode, die den direkten Zugang zur Auslenkung der Atome liefert, ist die Beugung.

In nahezu jedem Labor, in dem Oberflächen- oder Festkörperphysik betrieben wird, ist an den Vakuum-Apparaturen ein LEED (Low Energy Electron Diffraction, Niederenergetische Elektronenbeugung) zu finden. Die Elektronenbeugung ist eine der häufigsten und auch mächtigsten Methoden der Oberflächenphysik. Nachdem 1924 de Broglie den Wellencharakter von Materie vorhergesagt hat, haben Davisson und Germer bereits im Jahr 1927 gezeigt, dass Elektronen an Oberflächen gebeugt werden können und damit die Welleneigenschaften nachgewiesen [23]. Für diese Entdeckung der Elektronenbeugung erhielten sie 1937 den Nobelpreis. Die Elektronenbeugung ist damit eines der ältesten Verfahren um Oberfläche zu untersuchen und zu charakterisieren.

Mit der Entwicklung von Vakuumpumpen in den 1960er Jahren, die Ultrahochvakuum ermöglichten, begann der Einzug der Elektronenbeugung in die Labore. Es wurden in den darauffolgenden Jahren unterschiedliche Arten der Elektronenbeugung mit verschiedenen Anwendungsbereichen entwickelt, beispielsweise:

- Die wohl wichtigste Methode ist die bereits erwähnte Niederenergetische Elektronenbeugung, LEED mit ihren Unterarten SP-LEED (Spot Profile Analyzing LEED), IV-LEED und Video-LEED. Mit Hilfe von IV-LEED und Simulation von IV-Kurven wurden viele Oberflächenstrukturen aufgeklärt.
- Eine zweite, häufig in Molekularstrahl-Epitaxie (Molecular Beam Epitaxy, MBE)-Apparaturen verwandte Methode, ist die Reflexionsbeugung hochenergetischer Elektronen, RHEED (Reflection High Energy Electron Diffraction). Durch eine Kombination aus hochenergetischen Elektronen und einem streifenden Einfallswinkel wird dabei Oberflächenempfindlichkeit ermöglicht.
- Wird Elektronenbeugung in Durchstrahlungsgeometrie durchgeführt, z. B. in einem Transmissions-Elektronenmikroskop (TEM) so handelt es sich dabei um TED (Transmission Electron Diffraction).
- Eine weitere Elektronenbeugungsmethode ist Elektronenbeugung in der Gasphase (Gasphase

Electron Diffraction, GED). Die GED ist eine Methode zur Strukturbestimmung kleiner Moleküle und dient als Referenz für quantenmechanische und molekülmechanische Berechnungen, z. B. in den Arbeiten von Odd Hassel, der 1969 den Nobelpreis für die Konformationsaufklärung von Cyclohexan erhielt.

Die Einführung von Kurzpuls-Lasern, die zunächst Impulsdauern von Picosekunden und seit der Entwicklung des Titan-Saphir Lasers 1982 von sogar nur Femtosekunden haben, wurde die Entwicklung der Zeitaufgelösten Elektronenbeugung im Jahr 1982 durch Mourou und Williamson [84] möglich. Durch sogenannte Anrege-Abfrage-Experimente (Pump-Probe) mit ultrakurzen Laserpulsen ist der Zugang zu „atomaren“ Zeitskalen möglich geworden. Die Kombination mit der Zeitauflösung eröffnet der Methodik Elektronenbeugung somit den Zugang zu ganz neuen dynamischen Phänomenen. Zunächst wurden Experimente in Transmissionsgeometrie an dünnen Aluminium-Filmen mit ps-Laserimpulsen durchgeführt. 1984 konnte hier beispielsweise der laserinduzierte Schmelzvorgang des Aluminiums mit einer Zeitauflösung von 20 – 100 ps direkt beobachtet werden [136]. Die ersten oberflächensensitiven zeitaufgelösten Beugungsexperimente wurden 1984 von Becker, Higashi und Golovchenko mit einem ns-LEED durchgeführt [7]. Sie haben mit Hilfe des Debye-Waller-Effektes die Oberflächentemperatur von Germanium während Laser Annealing gemessen.

Im Jahre 1987 haben Elsayed-Ali und Mourou [31] die Möglichkeit eines zeitaufgelösten RHEEDs (TR-RHEED) mit einer Zeitauflösung von > 200 ps vorgestellt. Damit wurde die erste oberflächen-sensitive zeitaufgelöste Beugungsmethode mit ps-Zeitauflösung entwickelt. In ihren Experimenten wurden z. B. Blei-Einkristalle untersucht [30]. Mit Hilfe des Debye-Waller-Effektes wurde die Temperatur einer Pb(110)-Oberfläche nach Anregung mit einem ps-Infrarot-Laser beobachtet. Das dynamische Verhalten konnte mit 1-dimensionaler Wärmediffusion erklärt werden. In weiteren Experimenten wurde ein Ordnungs-Unordnungs-Phasenübergang der Pb(110)-Fläche, der kurz vor dem Schmelzpunkt von 600.7 K reversibel auftritt, in TR-RHEED-Experimenten untersucht [42]. Weitere Experimente von Elsayed-Ali et al. wurden zum „Superheating“ von Pb(111) und Pb(001) [43, 44, 125, 142] mit einer Zeitauflösung von 200 ps durchgeführt.

Den Schritt von der ps- zur fs-Zeitauflösung haben Brad Siwick und Dwayne Miller [113] für TED an Volumenkristallen vollzogen. Durch genaue Analyse der zeitlichen Dynamik der ultrakurzen Elektronenpulse gelang es ihnen Experimente in Durchstrahlung mit einer Zeitauflösung von nur 600 fs durchzuführen. Sie haben die Experimente von Mourou und Williamson an dünnen Aluminiumfilmen wiederholt und konnten zeigen, dass die langreichweitige Ordnung der Atome in den dünnen Aluminiumfilmen innerhalb von 3.5 ps verloren geht und ein Fest-Flüssig-Phasenübergang stattfindet [114]. Eine Weiterentwicklung des TR-RHEEDs ist Zewail und Mitarbeiter im Jahr 2006 gelungen. Sie führten Beugungsexperimente in RHEED Geometrie mit sub-ps-Zeitauflösung durch [6]. Mit dieser Methode haben sie den optisch induzierten Phasenübergang der monoklinen zur tetragonalen Phase in Vanadiumoxid direkt beobachtet.

Aktuell finden bei der zeitaufgelösten Transmissionsbeugung viele technologische Weiterentwicklungen statt. Ihr Ziel ist eine immer bessere Zeitauflösung entweder durch z. B. schnellere, teilweise relativistische [86] oder ultra-kalte Elektronen in Kombination mit einer Pulsverkürzung durch RF-Cavitäten [121, 122, 130].

Trotz der phantastischen Weiterentwicklungen der letzten Jahre und dem Vorstoßen in den fs-Zeitbereich bleibt dem TR-TED aber bedingt durch die Durchstrahlungsgeometrie der direkte Zugang

zu Oberflächenphänomenen verwehrt. Effekte an Oberflächen können nur mit LEED oder RHEED untersucht werden. Die in der Gruppe von Prof. Horn-von Hoegen durchgeführten Experimente mit TR-RHEED zum Wärmetransport in Heterosystemen, die aus wenigen nm dünnen Bismut-Filmen auf Si-Substraten bestehen [38, 39, 56, 58, 69–71], und die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimente zur Vibrationsanregung von Adsorbatsystemen und strukturellen Dynamik von Oberflächenphasenübergängen [82], können zu diesem Zeitpunkt nur mit TR-RHEED untersucht werden, da es sich um „echte Oberflächenphysik“ handelt.

1 Grundlagen

Dieses Kapitel stellt zunächst die theoretischen Grundlagen der Elektronenbeugung vor, dazu wird das Konzept des reziproken Raumes eingeführt. Im zweiten Unterabschnitt dieses Kapitels wird die Beugungstheorie im Rahmen der kinematischen Näherung kurz dargestellt (Quelle [20]). Zusätzlich werden die Ewald-Konstruktion, Beugung an Oberflächen und thermische Effekte erläutert. Auf die Methoden LEED (Low Energy Electron Diffraction, Niederenergetische Elektronenbeugung) und RHEED (Reflective High Energy Electron Diffraction, Reflexionsbeugung hochenergetischer Elektronen) wird näher eingegangen. Anschließend wird die Berechnung der Oberflächen-Debye-Temperatur aus RHEED-Beugungsbildern veranschaulicht.

Im zweiten Teil der Grundlagen werden die elektronische Anregung eines Metalls durch einen Laserstrahl und die dadurch ausgelösten Prozesse kurz beschrieben. Außerdem werden Gitterschwingungen im Rahmen des Debye-Modells theoretisch berechnet.

Im letzten Punkt in den Grundlagen wird auf das Thema Phasenübergänge allgemein und die Beispiele Ordnungs-Unordnungs-Phasenübergänge und Metall-Isolator-Übergänge, insbesondere Peierls-Übergänge, eingegangen.

1.1 Grundlagen der Elektronenbeugung

1.1.1 Gitter, Reziproker Raum und Oberflächenrekonstruktionen

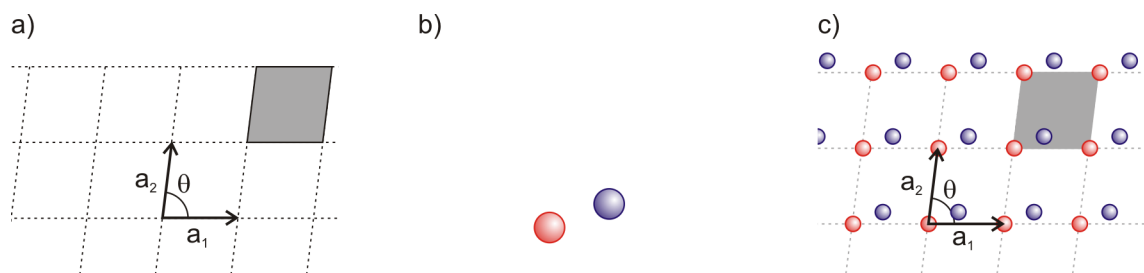


Abbildung 1.1: a) Gitter, b) Basis und c) Kristallgitter. Aus der Kombination eines periodischen Gitters und einer Gruppe von Atomen (Basis) resultiert ein Kristallgitter. Eingetragen sind die Translationsvektoren \vec{a}_i und der Winkel θ zwischen diesen.

Als Oberfläche eines Festkörpers werden seine äußeren Atomlagen bezeichnet. Um eine Kristalloberfläche beschreiben zu können, werden zwei Teile benötigt. Zum einen ein periodisches Gitter, zum anderen eine Gruppe aus Atomen, die die Basis bildet und an den Gitterpunkten sitzt, siehe

Abbildung 1.1. Das Gitter kann mit Hilfe sogenannter Basisvektoren \vec{a}_i beschrieben werden. Für die Position \vec{r} der Basis gilt dann mit dem Ursprung \vec{r}_0 :

$$\vec{r} = \vec{r}_0 + m_1 \vec{a}_1 + m_2 \vec{a}_2 + m_3 \vec{a}_3, \quad (1.1)$$

mit den ganzen Zahlen m_1 , m_2 und m_3 . Für den 2-dimensionalen Fall einer Oberfläche wird $m_3 = 0$ angenommen und es ergibt sich für den Translationsvektor einer Gittertranslation:

$$\vec{T} = m_1 \vec{a}_1 + m_2 \vec{a}_2. \quad (1.2)$$

Das von den Basisvektoren \vec{a}_i aufgespannte Parallelogramm heißt Einheitszelle oder Elementarzelle des Gitters.

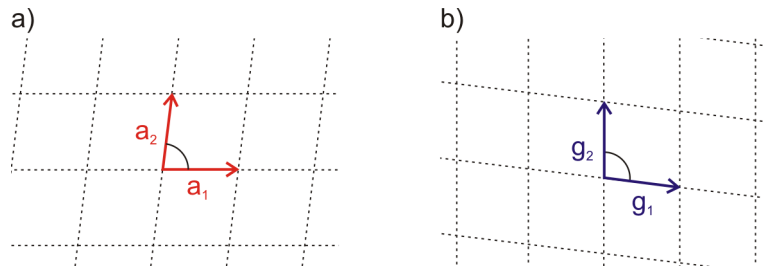


Abbildung 1.2: a) Gitter im Realraum, b) Gitter im reziproken Raum. Im Realraum sind die Basisvektoren \vec{a}_i , im reziproken Raum \vec{g}_i .

Für periodische Strukturen lässt sich eine Fourier-Reihe entwickeln. Im Falle des translationsinvarianten Kristallgitters ergibt sich das reziproke Gitter, siehe Abbildung 1.2. Der Translationsvektor im reziproken Gitter \vec{G}_{hkl} lautet:

$$\vec{G}_{hkl} = h \vec{g}_1 + k \vec{g}_2 + l \vec{g}_3. \quad (1.3)$$

Für die reziproken Basisvektoren \vec{g}_i gilt:

$$\vec{g}_i \cdot \vec{a}_j = \delta_{ij}. \quad (1.4)$$

Die Basisvektoren lassen sich aus dem Realraum-Gitter folgendermaßen berechnen:

$$\vec{g}_1 = 2\pi \frac{\vec{a}_2 \times \vec{a}_3}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)} \quad (1.5)$$

und zyklisch vertauscht für \vec{g}_2 und \vec{g}_3 .

Das reziproke Gitter ist jedem Kristallgitter eindeutig zugeordnet. Die Basisvektoren \vec{g}_i stehen senkrecht auf \vec{a}_i . Die Einheitszelle des reziproken Gitters wird Brillouin-Zone genannt.

Wird ein Kristall „durchgeschnitten“ um eine Oberfläche zu präparieren, ordnen sich die Atome in Realität häufig anders an als im Gedankenexperiment. Es bildet sich eine Oberflächenrekonstruktion,

die eine andere Einheitszelle als eine unrekonstruierte Oberfläche des vorliegenden Kristallgitters bilden würde. Eine solche Überstruktur, die auch bei Deposition von Fremdatomen entsteht, verringert die freie Energie und weist somit eine geringere Gesamtenergie auf als die unrekonstruierte Oberfläche. Eine Möglichkeit, diese Oberflächenrekonstruktionen zu beschreiben, ist die Matrix Schreibweise nach Park und Madden [92]. Lässt sich das Basisgitter über $\vec{T} = m_1\vec{a}_1 + m_2\vec{a}_2$ beschreiben, so kann das Oberflächennetz der Rekonstruktion über

$$\vec{b}_1 = m_{11}\vec{a}_1 + m_{12}\vec{a}_2 \quad (1.6)$$

$$\vec{b}_2 = m_{21}\vec{a}_1 + m_{22}\vec{a}_2 \quad (1.7)$$

oder

$$\begin{pmatrix} \vec{b}_1 \\ \vec{b}_2 \end{pmatrix} = M \begin{pmatrix} \vec{a}_1 \\ \vec{a}_2 \end{pmatrix}, \quad (1.8)$$

beschrieben werden, wobei M eine 2×2 Matrix ist mit den Einträgen: $M = \begin{pmatrix} m_{11} & m_{12} \\ m_{21} & m_{22} \end{pmatrix}$. Die Determinante der Matrix M kann genutzt werden, um die Beziehung zwischen Substrat und Oberfläche zu charakterisieren: Ist $\det M = \frac{|\vec{b}_1 \times \vec{b}_2|}{|\vec{a}_1 \times \vec{a}_2|}$ eine ganze Zahl, so handelt es sich um eine einfache Überstruktur (simple superlattice); bei einer rationalen Zahl wird von „coincidence lattice“ gesprochen. Ist $\det M$ eine irrationale Zahl, so ist die Überstruktur „incommensurat“.

In der Notation nach Wood werden die Längen von \vec{b}_1 und \vec{b}_2 als Vielfaches von \vec{a}_1 und \vec{a}_2 angegeben und zusätzlich (falls vorhanden) der Drehwinkel zwischen \vec{b}_1 und \vec{a}_1 . In der Abbildung 1.3 sind als Beispiele a) eine (2×1) auf einer (001) Oberfläche eines fcc-Kristalls und b) $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ auf einer (111) Oberfläche eines fcc-Kristalls gezeigt.

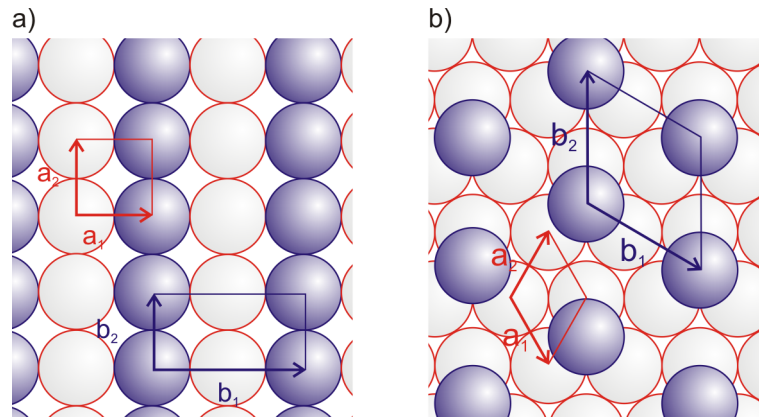


Abbildung 1.3: Beispiele für Oberflächenrekonstruktionen: a) (2×1) -Rekonstruktion für eine fcc(001) Oberfläche, b) $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Rekonstruktion für eine fcc(111)-Oberfläche.

1.1.2 Allgemeine Beugungstheorie

Im Rahmen der kinematischen Beugungstheorie werden lediglich Einfachbeugungseffekte berücksichtigt. Damit beschreibt sie die Röntgen- und Neutronenbeugung an Einkristallen ausreichend. Wird sie jedoch für die Interpretation der Beugung langsamer Elektronen (30-500 eV) herangezogen, stellt sie nur eine Näherung dar: Die kinematische Beugungstheorie lässt die Vielfachbeugung der Elektronen außer acht, die im Unterschied zur Röntgenbeugung bei der Streuung langsamer Elektronen auf Grund des großen Streuquerschnittes immer auftritt. Mehrfachstreuungsprozesse werden erst vollständig durch die dynamische Beugungstheorie mit einbezogen. Es ist jedoch in der Praxis meist ausreichend und daher sinnvoll, die kinematische Beugungstheorie anzuwenden, da sie richtige Aussagen über das Auftreten eines bestimmten Beugungsreflexes im Beugungsbild liefert.

Die Herleitung im Folgenden basiert auf dem Kapitel „Diffraction Methods“ von E. Conrad aus dem Buch „Physical Structure“ [20], weitere Literatur zum Thema Oberflächenphysik oder Beugungstheorie ist z. B. in [41, 55, 78, 90] zu finden.

1.1.2.1 Kinematische Näherung

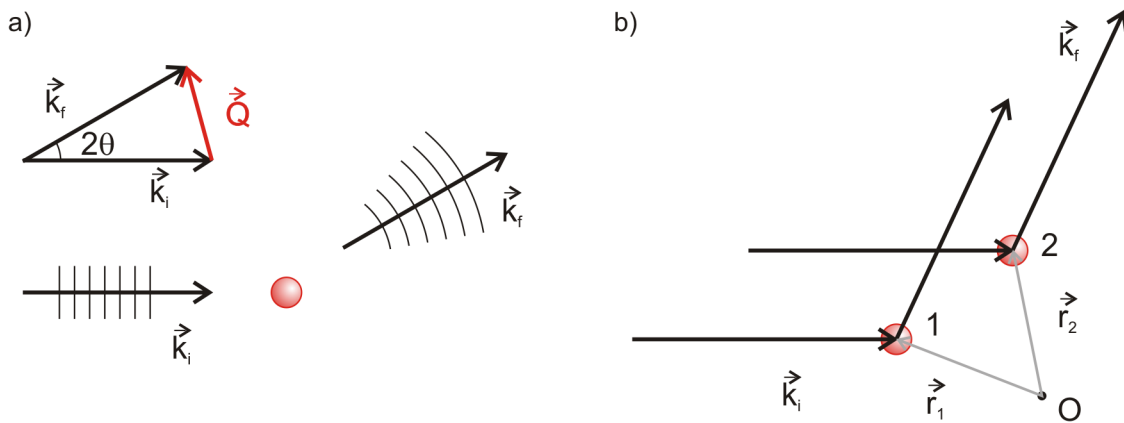


Abbildung 1.4: a) Eingehende ebene Welle mit Wellenvektor \vec{k}_i , Streukörper (rot), gestreute Kugelwelle mit \vec{k}_f und dem Impulsübertrag \vec{Q} . b) Streuvorgang an zwei Hindernissen.

Trifft eine ebene Welle beschrieben durch $e^{i\vec{k}_i \cdot \vec{r}}$ auf ein Hindernis, so resultiert das in einer gestreuten Kugelwelle wie in Abbildung 1.4 a) zu sehen. \vec{k}_i und \vec{k}_f sind der einfallende und der gestreute Wellenvektor mit $|\vec{k}| = 2\pi/\lambda$. In einer Entfernung D vom Streueignis besitzt die gestreute Welle folgende Amplitude:

$$\Psi = \frac{f(k_i, k_f)}{D} e^{ik_i}, \quad (1.9)$$

dabei ist $f(k_i, k_f)$ der Formfaktor. Ganz allgemein ist $f(k_i, k_f)$ proportional zu

$$f(k_i, k_f) \propto \int \exp(-i\vec{k}_i \cdot \vec{r}) V(\vec{r}) \Psi(\vec{k}_f, \vec{r}) d\vec{r}. \quad (1.10)$$

Das Potential $V(\vec{r})$ ist gegeben durch die Streuobjekte im vorliegenden System. Bei schwacher Wechselwirkung (also in der kinematischen Näherung) werden zwei Vereinfachungen angenommen: Es treten, wie bereits erwähnt, keine Mehrfachstreuereignisse auf. Das bedeutet, die gestreute Welle trifft auf keine weiteren Hindernisse bis zum Auftreffen auf dem Detektor. $\Psi(\vec{k}_f, \vec{r})$ ist der Endzustand der Wellenfunktion nach einem Einfachstreuereignis und $f(k_i, k_f)$ kann aus dem Potential eines einzelnen Streukörpers berechnet werden.

Die zweite Vereinfachung ist die Born'sche Näherung: Die resultierende Wellenfunktion wird genau wie die eingehende als ebene Welle beschrieben: $\Psi = e^{i\vec{k}_f \cdot \vec{r}}$. Damit ergibt sich, dass der Formfaktor nur vom Impulsübertrag \vec{Q} abhängt:

$$\vec{Q} = \vec{k}_f - \vec{k}_i \quad (1.11)$$

$$|\vec{Q}| = |k(E)| \sin |(2\theta)/2|. \quad (1.12)$$

Wird nun ein Streuprozess an zwei Streukörpern im Abstand \vec{r}_1 und \vec{r}_2 vom Ursprung betrachtet, wie in Abbildung 1.4 b) dargestellt, so ergibt sich für die gesamte Streuamplitude A :

$$A = \Psi_1 + \Psi_2 = \frac{f}{D} e^{ik_f D} [e^{i\vec{k}_f \cdot \vec{r}_1} + e^{i(\vec{k}_f \cdot \vec{r}_2 + \delta)}], \quad (1.13)$$

wobei δ die Phasenverschiebung ist, die sich aus dem Wegunterschied zwischen Punkt 1 und 2 ergibt: $\delta = (\vec{r}_1 - \vec{r}_2) \cdot \vec{k}_i$. Die Intensität der gestreuten Welle in Abstand D ist:

$$I(\vec{Q}) = AA^* = I_0 f^2 \sum_{i,j=1}^2 e^{[i\vec{Q} \cdot (\vec{r}_i - \vec{r}_j)]}. \quad (1.14)$$

Die Intensität ist normiert auf I_0 . Im Folgenden wird $I_0 = 1$ gesetzt.

Wird dieses Bild nun auf N Atome mit dem Streufaktor $f_i(E, 2\theta)$ für das i -te Atom erweitert, so gilt für die Streuamplitude und die dazu gehörige Intensität:

$$A = A_0 \sum_{i=0}^{N-1} f_i(E, 2\theta) e^{i\vec{Q} \cdot \vec{r}_i} \quad (1.15)$$

$$I(\vec{Q}) = AA^* = I_0 \sum_{i,j=0}^{N-1} f_i(E, 2\theta) f_j^*(E, 2\theta) e^{[i\vec{Q} \cdot (\vec{r}_i - \vec{r}_j)]}. \quad (1.16)$$

Da die Atome in einem Festkörper-Kristall periodisch angeordnet sind, kann der Ortsvektor eines jeden Atoms auf folgende Weise beschrieben werden:

$$\vec{r}_i = \underbrace{h_i \vec{a} + k_i \vec{b} + l_i \vec{c}}_{\vec{R}_i(hkl)} + \underbrace{u_m \vec{a} + v_m \vec{b} + w_m \vec{c}}_{\vec{\rho}_m} \quad (1.17)$$

$$= \vec{R}_i(hkl) + \vec{\rho}_m. \quad (1.18)$$

(hkl) sind ganze Zahlen. Die ersten drei Summanden, $\vec{R}_i(hkl)$, geben die Position der i -ten Einheitszelle an, die letzten drei, $\vec{\rho}_m$, die Position des m -ten Atoms innerhalb einer Einheitszelle. Somit ergibt sich aus 1.15 nach Zerlegung der Summen nach i und m :

$$A = \underbrace{\left\{ \sum_{m=0}^{M-1} f_m(E, 2\theta) e^{i\vec{Q} \cdot \vec{\rho}_m} \right\}}_{F(E, 2\theta, \vec{Q})} \sum_{i=0}^{N-1} e^{i\vec{Q} \cdot \vec{R}_i}. \quad (1.19)$$

$F(E, 2\theta, \vec{Q})$ ist der Kristall-Strukturfaktor, der durch alle Atome innerhalb einer Einheitszelle gegeben ist. Die Streuintensität kann mit dem Kristall-Strukturfaktor folgendermaßen ausgedrückt werden:

$$I(\vec{Q}) = \left| F(E, 2\theta, \vec{Q}) \right|^2 \sum_{i,j=0}^{N-1} e^{i\vec{Q} \cdot (\vec{R}_i - \vec{R}_j)} = \left| F(E, 2\theta, \vec{Q}) \right|^2 \mathfrak{I}(\vec{Q}). \quad (1.20)$$

$\mathfrak{I}(\vec{Q})$ ist die Interferenz-Funktion und beinhaltet alle Informationen zu der periodischen Anordnung von N Einheitszellen und hängt von der Beugungsgeometrie nur durch den Impulsübertrag \vec{Q} ab. Wird nun vereinfachend angenommen, dass es sich um ein orthogonales Bravais-Gitter bestehend aus N_1 , N_2 und N_3 Einheitszellen in x , y und z -Richtung handelt, so kann die Summe in 1.20 durch

$$\sum_{n=0}^{N-1} x^n = \frac{1 - x^N}{1 - x} \quad (1.21)$$

vereinfacht werden zu:

$$\begin{aligned} \mathfrak{I}(\vec{Q}) &= \sum_{h_i, h_j=0}^{N_1-1} e^{[iQ_x a(h_i - h_j)]} \sum_{k_i, k_j=0}^{N_2-1} e^{[iQ_y b(k_i - k_j)]} \sum_{l_i, l_j=0}^{N_3-1} e^{[iQ_z c(l_i - l_j)]} \\ &= \frac{\sin^2(\frac{1}{2} N_1 Q \cdot a)}{\sin^2(\frac{1}{2} Q \cdot a)} \frac{\sin^2(\frac{1}{2} N_2 Q \cdot b)}{\sin^2(\frac{1}{2} Q \cdot b)} \frac{\sin^2(\frac{1}{2} N_3 Q \cdot c)}{\sin^2(\frac{1}{2} Q \cdot c)}. \end{aligned} \quad (1.22)$$

In Abbildung 1.5 ist Funktion 1.22 für $N = 5$ dargestellt. Die maximale Intensität ist proportional zu N^2 und die Halbwertsbreite (FWHM) proportional zu $1/N$. Zusätzlich zum Hauptpeak, der durch eine Gauß-Kurve angenähert werden kann (blaue, gestrichelte Linie in Abbildung 1.5), sind seitliche Oszillationen zu beobachten. Diese Oszillationen kommen in der theoretischen Beschreibung dadurch zustande, dass der Kristall in endlich große Teile aufgeteilt wurde. Im Experiment entstehen solche Phänomene durch kristalline Defekte wie z. B. Korngrenzen.

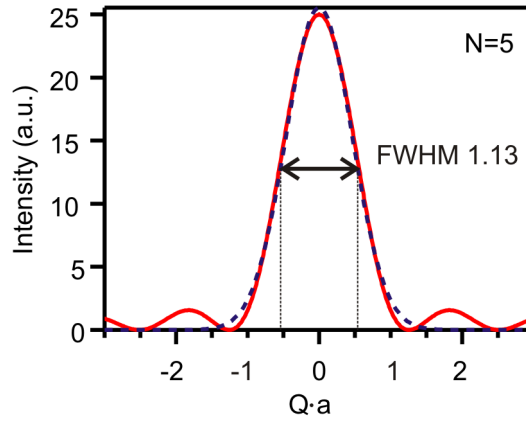


Abbildung 1.5: Abbildung zu Gleichung 1.22. In rot ist Interferenzfunktion für $N = 5$ eingetragen, das Hauptmaximum kann durch eine Gaußkurve (blau-gestrichelt) angenähert werden.

Wird der Kristall als unendlich ausgedehnt angenommen, so vereinfacht sich die Interferenz-Funktion zu einem Produkt von drei Delta-Funktionen:

$$\mathfrak{S}(\vec{Q}) = \delta(Q_x a - 2\pi h) \delta(Q_y b - 2\pi k) \delta(Q_z c - 2\pi l). \quad (1.23)$$

Die totale Streuintensität ist demnach nur beobachtbar, wenn für den Impulsübertrag

$$\vec{Q} = \vec{k}_f - \vec{k}_i = \vec{G}_{hkl} \quad (1.24)$$

gilt. Dabei ist \vec{G}_{hkl} ein reziproker Gittervektor, wie in Abschnitt 1.1.1 in Gleichung 1.3 eingeführt wurde. Gleichung 1.24 ist als die „Laue-Bedingung für Beugung“ bekannt und kann mit der sogenannten Ewald-Konstruktion graphisch veranschaulicht werden. Die Ewald-Konstruktion ist in Abbildung 1.6a) dargestellt:

Zunächst wird das reziproke Gitter eingezeichnet (Punkte). Der Wellenvektor der einfallenden Welle \vec{k}_i wird so eingezeichnet, dass er den Ursprung des reziproken Gitters berührt. Da der Betrag des Wellenvektors beim Streuvorgang erhalten bleibt, muss der Wellenvektor der gestreuten Welle \vec{k}_f mit seiner Spitze auf einem Kreis mit dem Radius $|\vec{k}_i|$ liegen. Sein Anfangspunkt stimmt mit dem von \vec{k}_i überein. Die Laue-Bedingung 1.24 ist immer dann erfüllt, wenn die Ewald-Kugel durch einen reziproken Gitterpunkt geschnitten wird. Durch diese graphische Darstellung kann natürlich nicht die Stärke der gestreuten Welle bestimmt werden, da diese vom Kristall-Strukturfaktor $|F(E, 2\theta, \vec{Q})|$ abhängt.

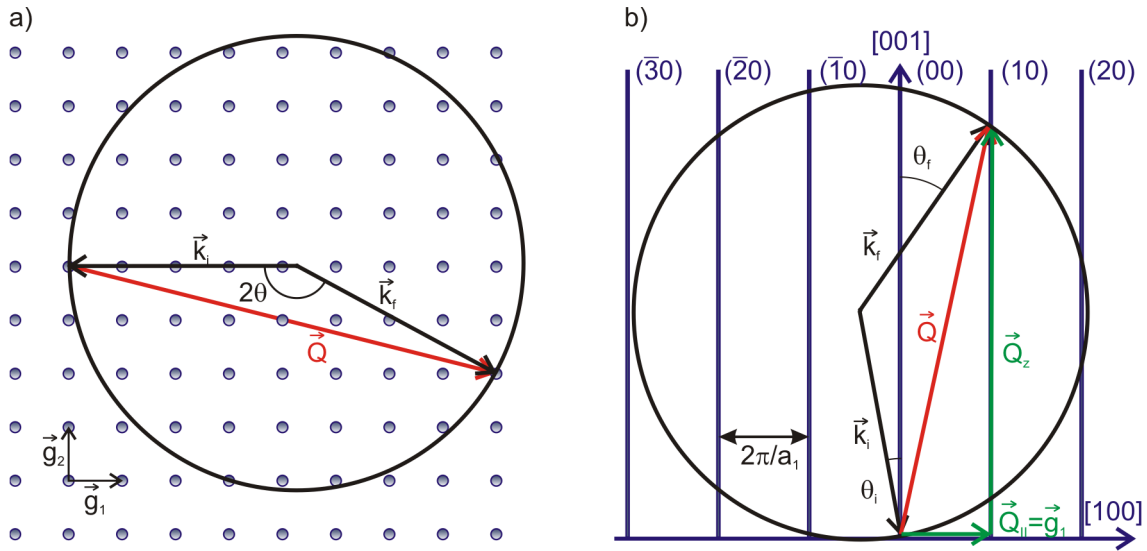


Abbildung 1.6: a) Ewald-Konstruktion für das 3-dimensionale Gitter. Der einfallende Wellenvektor \vec{k}_i wird so eingezeichnet, dass er auf einen Punkt des reziproken Gitters zeigt. Um seinen Ursprung herum wird die Ewaldkugel mit dem Radius $|\vec{k}_i|$ eingezeichnet. Die Laue-Bedingung ist immer dann erfüllt, wenn die Ewald-Kugel durch einen reziproken Gitterpunkt geschnitten wird. b) Seitenansicht der Ewald-Konstruktion für die Oberfläche. Durch den Übergang zu einer 2-dimensionalen Oberfläche ergeben sich aus den Punkten des reziproken Gitters Stangen. Die Laue-Bedingung für Beugung an Oberflächen 1.28 ist immer dann erfüllt, wenn die Ewaldkugel eine reziproke Gitterstange schneidet.

1.1.2.2 Beugung an Oberflächen

In Abschnitt 1.1.2.1 wurde Beugung an einem perfekten, unendlich ausgedehnten Festkörper beschrieben. In diesem Abschnitt wird diese Betrachtung auf endliche, gegebenenfalls sogar rekonstruierte Oberflächen erweitert.

Die elastische mittlere freie Weglänge Λ wird definiert über

$$I = I_0 e^{-(x/\Lambda)}, \quad (1.25)$$

mit x als die Wegstrecke, die im Kristall zurückgelegt wurde. Λ berücksichtigt sowohl elastische als auch inelastische Beiträge, die den einfallenden Strahl abschwächen. Unter der Annahme, dass die inelastischen Beiträge innerhalb des Kristalls gleichmäßig sind, kann damit die relative Amplitude gestreut von tiefer liegenden Lagen folgendermaßen ausgedrückt werden:

Ein Teilchen trifft unter dem Einfallswinkel θ_i zur Normalen auf eine Oberfläche, streut an der n -ten Atomlage und verlässt den Kristall unter dem Winkel θ_f . Die Wegstrecke durch den Kristall kann nun über $n(c/\cos\theta_i + c/\cos\theta_f)$ berechnet werden. Damit ergibt sich für die relative Amplitude, oder Dämpfung α :

$$\frac{A_{n+1}}{A_n} = e^{\left[\frac{c}{\Lambda}(1/\cos\theta_i + 1/\cos\theta_f)\right]} = \alpha. \quad (1.26)$$

Für den Fall einer (001) Oberfläche eines einfach kubischen Kristalls mit einer unrekonstruierten Oberfläche ergibt sich, unter der Annahme, dass c parallel zur Oberflächennormalen ist, die Basisvektoren \vec{a}_1 und \vec{a}_2 in der Ebene liegen und der Kristallstruktur Faktor 1 ist:

$$I(\vec{Q}) = \frac{\sin^2(\frac{1}{2}N_1Q_1a_1)}{\sin^2(\frac{1}{2}Q_1a_1)} \frac{\sin^2(\frac{1}{2}N_2Q_2a_2)}{\sin^2(\frac{1}{2}Q_2a_2)} \frac{1 + \alpha^{2N_z} - 2\alpha^{N_z} \cos(N_zQ_zc)}{1 + \alpha^2 - 2\alpha \cos(Q_zc)}. \quad (1.27)$$

Für den Fall, dass $\alpha = 1$ ist, vollkommene Absorption, trägt nur die oberste Lage zur gestreuten Intensität bei; $I(\vec{Q})$ hängt nicht von Q_z ab. Ist der Kristall parallel zur Oberfläche unendlich ausgedehnt, d.h. N_1 und $N_2 \rightarrow \infty$, so ist die Laue-Bedingung für alle Q_z erfüllt, solange der Impulsübertrag parallel zur Oberfläche $\vec{Q}_{||}$ einem reziproken Gittervektor der Oberfläche \vec{G}_{hk} entspricht:

$$\vec{Q}_{||} = \vec{G}_{hk} = h\vec{a}_{1*} + k\vec{a}_{2*}. \quad (1.28)$$

Die Periodizität senkrecht zur Oberfläche ist gebrochen, damit ist die dritte Laue-Bedingung für die z -Richtung nicht mehr gültig. Das Abbild des reziproken Raums besteht nun nicht mehr aus Gitterpunkten, sondern aus Gitterstangen („Stangenwald“) senkrecht zur Oberfläche. Die Ewald-Konstruktion aus Abbildung 1.6 verändert sich zu Abbildung 1.6 b). Die Laue-Bedingung für Beugung an Oberflächen 1.28 ist immer dann erfüllt, wenn die Ewaldkugel eine reziproke Gitterstange schneidet.

Das Bild des Stangenwaldes bleibt auch dann noch erhalten, wenn $\alpha \neq 1$ zugelassen wird. Der Einfluss der tieferen Lagen wird deutlich durch eine Modulation der Beugungsintensität entlang der Stangen. Aus dieser Intensitätsmodulation in z -Richtung kann der vertikale Abstand der Atome in den Oberflächenlagen bestimmt werden. Die Breite der Beugungspeaks in z -Richtung ist ebenfalls abhängig von der Dämpfung α , je kleiner das α desto breiter der Beugungspeak.

Wird eine rekonstruierte Oberfläche betrachtet, z. B. eine (001) $p(2 \times 1)$ wie in Abbildung 1.3 a) gezeigt, so entstehen durch die zusätzliche Periodizität an der Oberfläche weitere Gitterstangen, sogenannte Überstrukturstangen, in der Mitte zwischen den vorhandenen. Ausführliche Erläuterungen für den Einfluss von gestuften Flächen u. ä. sind beispielsweise in [41, 50, 90] zu finden.

1.1.2.3 Thermische Effekte

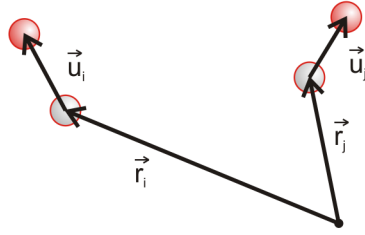


Abbildung 1.7: Thermische Bewegung: Die Atome befinden sich bei $T = 0K$ an ihrer Ruhelage \vec{r}_i . Bei Erwärmung $T > 0K$ werden sie aus der Ruhelage (grau) verschoben um die thermische Auslenkung \vec{u}_i (rot).

Die Betrachtungen in den vorhergegangenen Abschnitten bezogen sich alle auf starre Gitter mit unbewegten Atomen, wo sogar die Nullpunktsschwingung vernachlässigt wurde. Unter realen Bedingungen vibrieren die Atome jedoch und sind aus ihrer Ruhelage bei $T = 0K$ um $\vec{u}_i(T)$ ausgelenkt, wie in Abbildung 1.7 dargestellt. Die Position des i -ten Atoms ergibt sich aus $\vec{r}_i = \vec{r}_i + \vec{u}_i$, wobei \vec{r}_i die Ruhelage ist (vgl. Gleichung 1.17). Zur Berechnung der gestreuten Intensität muss berücksichtigt werden, dass \vec{u}_i sich mit der Zeit ändert, und die einfallende Welle eine zeitabhängige Verteilung der Atomposition sieht. Wird angenommen, dass die Stoßzeit zwischen der einfallenden Strahlung und dem Gitter kurz ist im Vergleich zur Vibrationsfrequenz des Gitters, kann das Gitter während eines einzelnen Stoßereignisses als „eingefroren“ angenommen werden. Die gestreute Intensität $I(\vec{Q})$ kann als Mittelung über eine große Anzahl solcher Streuereignisse mit verschiedenen möglichen \vec{u}_i betrachtet werden. Dieses Vorgehen wird als „thermische Mittelung“ bezeichnet.

Mit einem Streufaktor $f = 1$ ergibt sich aus Gleichung 1.16:

$$I_{avg}(\vec{Q}) = \underbrace{\sum_{i,j}^N e^{i\vec{Q} \cdot (\vec{r}_i - \vec{r}_j)}}_{I_0(\vec{Q})} \left\langle e^{i\vec{Q} \cdot (\vec{u}_i - \vec{u}_j)} \right\rangle. \quad (1.29)$$

$I_0(\vec{Q})$ ist die Intensitätsverteilung bei $T = 0K$. Die Mittelung kann durch Entwicklung der Exponentialfunktion umgeschrieben werden zu:

$$\begin{aligned} \left\langle e^{i\vec{Q} \cdot (\vec{u}_i - \vec{u}_j)} \right\rangle &= \left\langle 1 + i\vec{Q} \cdot (\vec{u}_i - \vec{u}_j) + \frac{1}{2!} \left(i\vec{Q} \cdot (\vec{u}_i - \vec{u}_j) \right)^2 + \frac{1}{3!} \left(i\vec{Q} \cdot (\vec{u}_i - \vec{u}_j) \right)^3 + \dots \right\rangle \\ &= \left\langle 1 + i\vec{Q} \cdot (\vec{u}_i - \vec{u}_j) - \frac{1}{2!} \left(\vec{Q} \cdot (\vec{u}_i - \vec{u}_j) \right)^2 - \frac{i}{3!} \left(\vec{Q} \cdot (\vec{u}_i - \vec{u}_j) \right)^3 + \dots \right\rangle \\ &= \exp \frac{-1}{2} \left\langle \left(\vec{Q} \cdot (\vec{u}_i - \vec{u}_j) \right)^2 \right\rangle, \end{aligned} \quad (1.30)$$

da aus Symmetriegründen sich alle Summanden mit ungeraden Exponenten von $(\vec{u}_i - \vec{u}_j)$ zu Null

addieren.

Die Auslenkung eines jeden Atoms \vec{u}_i kann als Summe der normalen Vibrationsmoden geschrieben werden und hat sowohl Beiträge von Oberflächen- als auch Volumenphononen. Die Beiträge der Volumenphononen fallen jedoch nur für Strahlung, die in den Festkörper eindringt, ins Gewicht. Für Oberflächenphononen ergibt sich für die momentane Auslenkung des i -ten Atoms:

$$\vec{U}_{q\kappa i} = \sum_{q\kappa} U_{q\kappa} \vec{e}_{q\kappa} \sin(\vec{q} \cdot \vec{r}_{i||} + \omega_{q\kappa} t + \delta_{q\kappa}) e^{-\varepsilon |\vec{q}| n_i d}. \quad (1.31)$$

κ ist hier eine der zwei möglichen Polarisationsrichtungen in der Oberflächenebene mit dem dazugehörigen Polarisationsvektor $\vec{e}_{q\kappa}$. $U_{q\kappa}$ ist die Amplitude der $q\kappa$ -ten Normalmode. Der Lagenabstand ist d , n_i die Nummer der Lage, in der das i -te Atom sich befindet und ε ist die Dämpfung der Phononenmode im Volumen. Der Impuls eines Oberflächen-Phonons \vec{q} hat nur einen Beitrag in der Oberflächenebene, d.h. $q = q_{||}$. Wird Gleichung 1.31 in 1.30 eingesetzt und mit Gleichung 1.29 kombiniert, so ergibt sich nach längerer Rechnung (Details in [21]):

$$I(\vec{Q}) = \underbrace{e^{-2M} I_0(\vec{Q})}_{0\text{-Phononen}} + \underbrace{e^{-2M} \sum_{q\kappa} \overline{U_{q\kappa}^2} (\vec{Q} \cdot \vec{e}_{q\kappa})^2 I_0(\vec{Q} \pm \vec{q})}_{1\text{-Phononen}} + \dots, \quad (1.32)$$

mit $I_0(\vec{Q})$ wie in 1.29 definiert. Der „Debye-Waller-Faktor“ ist folgendermaßen definiert:

$$2M = \frac{1}{2} \sum_{q\kappa} \overline{U_{q\kappa}^2} (\vec{Q} \cdot \vec{e}_{q\kappa})^2. \quad (1.33)$$

Der erste Summand in Gleichung 1.32 ist der „normale Debye-Waller-Effekt“, auch „Null-Phononen-Beitrag“ genannt. In der ersten Ordnung ist die thermische Anregung eines Atoms unabhängig von der eines anderen. In diesem Fall kann $\langle (\vec{u}_i - \vec{u}_j) \rangle$ in 1.30 ersetzt werden durch \overline{U}^2 , die mittlere quadratische Vibrationsamplitude.

Nach dem Äquipartitionstheorem muss für Temperaturen oberhalb der Volumen-Debye-Temperatur Θ_D \overline{U}^2 proportional zu T sein. Nach [133] wird der Debye-Waller-Exponent für einen Festkörper folgendermaßen geschrieben:

$$\begin{aligned} 2M &= \frac{2B(T) \sin^2 \theta}{\lambda^2} \\ \text{mit } 2B(T) &= \frac{12h^2 T}{mk_B \Theta_D}. \end{aligned} \quad (1.34)$$

Im Allgemeinen hängt $B(T)$ von der Kristallgeometrie durch unterschiedliche Ausbreitungsvektoren für die Phononen ab. Nahe der Oberfläche wird sich der Wert von $B(T)$ verändern, da die Oberflächen-Debye-Temperatur $\Theta_{D,\text{surf}}$ von der Volumen-Debye-Temperatur Θ_D stark abweicht.

Der zweite Summand zieht auch Beiträge aus der Entstehung und Vernichtung eines einzelnen Phonons in Betracht, „1-Phononen-Beitrag“. Die Beiträge für zwei oder mehr Phononen, „Multi-Phononen-Beitrag“, sind in 1.32 nicht angegeben. Nach dem Äquipartitionstheorem ergibt sich für die mittlere quadratische Vibrationsamplitude eines Oberflächenphonons:

$$\overline{U_{q\kappa}^2} = \frac{kT2\epsilon d}{mN'c_{q\kappa}^2} \frac{1}{q}, \quad (1.35)$$

mit N' : Anzahl der Atome pro Oberflächenebene, d : Abstand der Ebenen. Für diesen Ausdruck wurde die Dispersionsbedingung der Oberflächenphononen $\omega_{q\kappa} = qc_{q\kappa}$, mit $c_{q\kappa}$: Ausbreitungsgeschwindigkeit der $q\kappa$ -ten Mode, eingesetzt.

Wird zur Vereinfachung für die gestreute Intensität des starren Gitters eine Delta-Funktion an $I_0 = \delta(\vec{Q}_{||} - \vec{G}_{||})$ mit $\vec{G}_{||}$ als reziproken Oberflächengittervektor eingesetzt, so ergibt sich:

$$I(\vec{Q}) = e^{-2M} \delta(\vec{Q} - \vec{G}_{||}) + e^{-2M} \underbrace{\frac{kT\epsilon d Q^2}{m\pi^2 N' c_{q\kappa}^2 |\vec{G}_{||} \pm \vec{Q}_{||}|}}_{\propto Q^2 T e^{-2M}}. \quad (1.36)$$

Der Phononen-Beitrag trägt zur gesamten gestreuten Intensität proportional zu $Q^2 T e^{-2M}$ bei. Außerdem ist zu erkennen, dass dieser Beitrag das Linienprofil eines Beugungsreflexes verbreitert. Die Verbreiterung fällt mit $1/Q_{||}$ ab. Das Verhältnis zwischen dem „Null-Phononen-Beitrag“ und dem „1-Phononen-Beitrag“ ist proportional zu T .

Barnes et al. [5] haben die gesamte gestreute Intensität in eine Brillouin-Zone abgeschätzt für alle inelastischen Beiträge: „Null-Phononen“, „1-Phononen“ und „Multi-Phononen“. Als relative gestreute Intensität pro Brillouin-Zone erhalten sie:

$$\begin{aligned} I_{zero}(2M) &= e^{-2M} \\ I_{one}(2M) &= 2M e^{-2M} \\ I_{multi}(2M) &= e^{-2M} (e^{2M} - 1 - 2M) \end{aligned} \quad (1.37)$$

In Abbildung 1.8 sind die einzelnen inelastischen Beiträge gegen $2M$ aufgetragen. Es ist zu erkennen, dass der 1-Phononen-Beitrag ein Maximum bei $2M = 1$ aufweist und in diesem Bereich alle drei Beiträge vergleichbar groß sind. Für Werte von $2M < 1$ ist der Null-Phononen-Beitrag dominant.

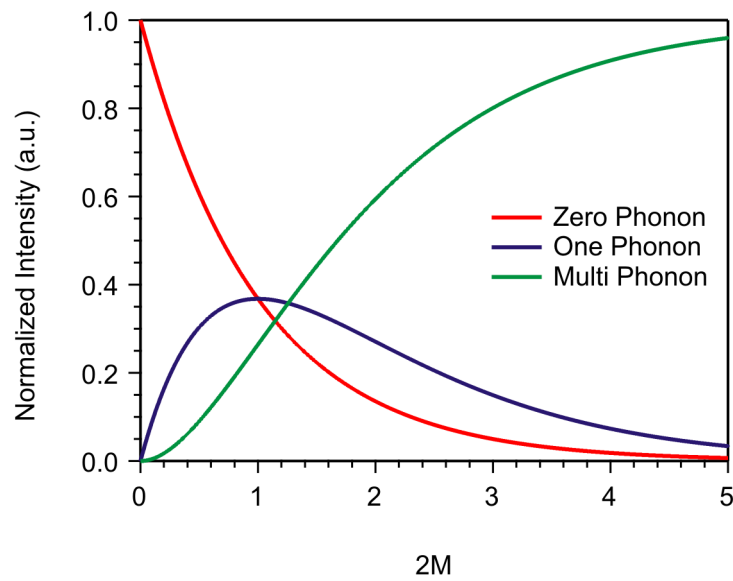


Abbildung 1.8: Integrale Intensitäten der Null-, Ein- und Mehr-Phononen-Verluste in Abhängigkeit von dem Debye-Waller-Faktor $2M$ für eine Brillouin-Zone nach [5]. Der 1-Phononen-Beitrag hat ein Maximum bei $2M = 1$. In diesem Bereich sind alle drei Beiträge vergleichbar groß. Für Werte von $2M < 1$ ist der Null-Phononen-Beitrag dominant.

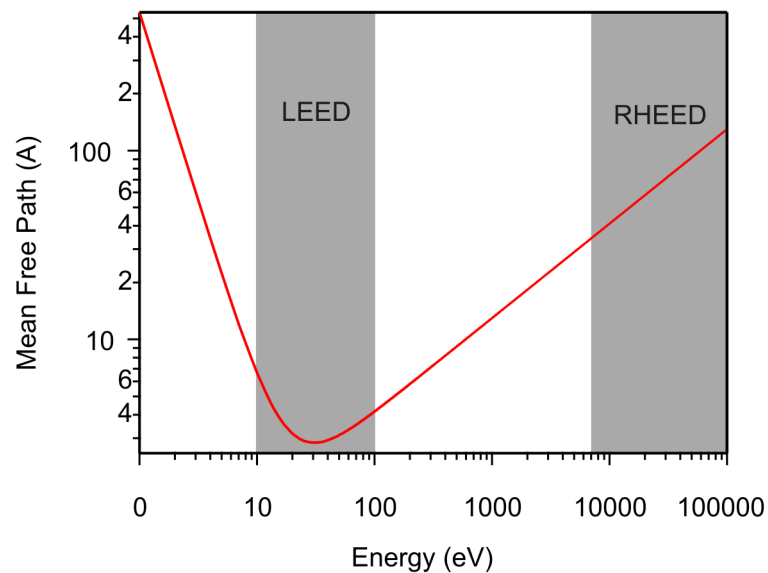


Abbildung 1.9: Universelle Kurve: Mittlere freie Weglänge für Elektronen nach [111].

1.1.3 LEED

Niederenergetische Elektronen sind sehr gut geeignete Sonden für Oberflächen. Durch die starke Wechselwirkung der Elektronen mit den Elektronen der zu untersuchenden Probe, sind Elektronen mit Energien bis zu einigen 100 eV stark oberflächenempfindlich. Zur Veranschaulichung dieser Tatsache wird die aus Gleichung 1.25 bekannte inelastische mittlere freie Weglänge Λ_{in} mit $I = I_0 e^{-(x/\Lambda_{in})}$ herangezogen. Λ_{in} gibt die mittlere Strecke an, die sich ein Elektron durch einen Festkörper bewegen kann, bis es inelastisch gestreut wird. Für die meisten Materialien verhält sich die mittlere freie Weglänge gemäß der „universellen Kurve“, siehe Abbildung 1.9 nach Seah und Dench [111], die über folgende Näherung beschrieben werden kann:

$$\Lambda[\text{\AA}] = \frac{538}{E^2} + \sqrt{a[\text{\AA}]E[\text{eV}]} \quad (1.38)$$

Dabei ist a der Lagenabstand in \AA und E ist die Anregungsenergie in eV. Die kleinste mittlere freie Weglänge und somit größte Oberflächenempfindlichkeit ergibt sich für Elektronen mit Energien im Bereich von 20–70 eV. Zusätzlich müssen die Sonden für Beugungsexperimente an Oberflächen eine Wellenlänge λ besitzen, die in der Größenordnung der typischen Kristallabstände liegt. Der Formel für die De-Broglie-Wellenlänge

$$\lambda[\text{\AA}] = \sqrt{150.4/E[\text{eV}]} \quad (1.39)$$

kann entnommen werden, dass Elektronen mit Energien im Bereich von 50 bis 200 eV die passenden Wellenlängen aufweisen. Im Bereich dieser Energien dringen Elektronen nur einige Monolagen tief in den Festkörper ein, wie in der „Universellen Kurve“ in Abbildung 1.9 [111] zu sehen.

Der schematische Aufbau eines LEEDs a) und die dazugehörige Ewaldkugel-Konstruktion b) ist in Abbildung 1.10 gezeigt. Die Niederenergetischen Elektronen werden aus einem Filament in der Elektronenkanone emittiert. Nach einer Beschleunigung auf die gewünschte Energie werden sie mit einem elektrostatischen Linsensystem fokussiert und treffen senkrecht auf die Probe. Die gebeugten Elektronen werden von der Probe aus stark zum Phosphorschirm hin beschleunigt ($\sim 5 - 7 \text{ keV}$). Auf dem Phosphorschirm erzeugen die Elektronen ein Leuchtereignis und das so sichtbar gemachte Beugungsbild kann aufgezeichnet werden. Für eine verzerrungsfreie Abbildung wird ein gewölbter Phosphorschirm benutzt. Mit einem Gegenfeldanalysator, dem Suppressor, werden Beiträge inelastisch gestreuter Elektronen unterdrückt. In diesem Aufbau verdeckt die Elektronenkanone im Beugungsbild den (00)–Reflex. Für die weiteren Anwendungen von LEED in der Strukturbestimmung wird auf die Literatur verwiesen, z. B. [41, 50].

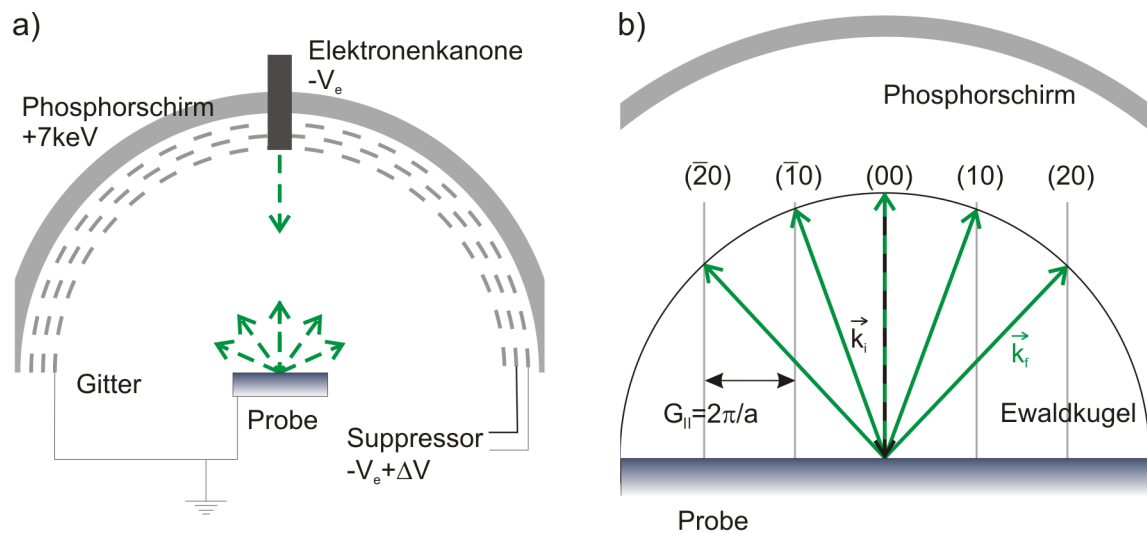


Abbildung 1.10: a) Schematischer LEED-Aufbau: Die Elektronen werden in einer Elektronenkanone erzeugt und zur Probe hin beschleunigt. Die an der Probenoberfläche gebeugten Elektronen gelangen durch ein Gitter, werden danach beschleunigt und treffen auf einen Phosphorschirm. Das Gitter, an dem eine Gegenspannung anliegt, verhindert, dass Elektronen, die nicht elastisch gestreut wurden, detektiert werden. b) Ewald-Konstruktion für LEED: Es sind die Stangen eines reziproken Gitters für eine Oberfläche eingezeichnet. Es entstehen an den Stellen, wo die Ewaldkugel durch Stangen geschnitten wird, Beugungsreflexe. Durch den zusätzlich eingezeichneten gekrümmten Phosphorschirm wird deutlich, dass auf ihm die Ewaldkugel abgebildet wird.

1.1.4 RHEED

Werden statt niederenergetischen Elektronen, wie im Falle des LEEDs, hochenergetische Elektronen genutzt, so muss ein streifender Einfallswinkel gewählt werden, um die Eindringtiefe senkrecht zur Oberfläche weiterhin gering zu halten. Die freie Weglänge ist z. B. beim senkrechten Einfall bei einer Energie von 7keV ca. 40ML im Fall von $\text{Si}(001)$. Typische Energien für RHEED Experimente liegen im Bereich von $10\ldots 100\text{keV}$ und die verwendeten Winkel zwischen $3\ldots 5^\circ$. In der Ewaldkugel-Konstruktion verändert sich im Vergleich zum LEED der Radius der Ewaldkugel deutlich auf Grund der verwendeten höheren Elektronen-Energien. Die RHEED-Geometrie und die Ewaldkonstruktion sind in Abbildung 1.11 dargestellt. In der Seitenansicht a) sind die Laue-Kreise $L0$, $L1$ und $L2$ zu sehen, auf denen die Beugungsreflexe liegen (siehe Aufsicht b)). Der direkt reflektierte Strahl oder Spiegelreflex (00) liegt auf dem 0-ten Laue-Kreis. Der Teil des Elektronenstrahls, der (eventuell, je nach Aufbau) an der Probe vorbei geht, direkter Strahl D , gibt den (000) Reflex an. Der Mittelpunkt der Laue-Kreise H ergibt sich aus der Projektion des einfallenden Wellenvektors \vec{k}_0 auf den Phosphorschirm. Im unteren Halbraum sind durch Abschatten des Elektronenstrahls durch die Probe („Schattenkante“) keine Reflexe zu beobachten. Ist der Abstand d zwischen dem direkten Strahl D und dem 0-ten Laue-Kreis bekannt, kann über den geometrischen Zusammenhang der Einfallswinkel θ aus dem Abstand zwischen Probe und Schirm L bestimmt werden:

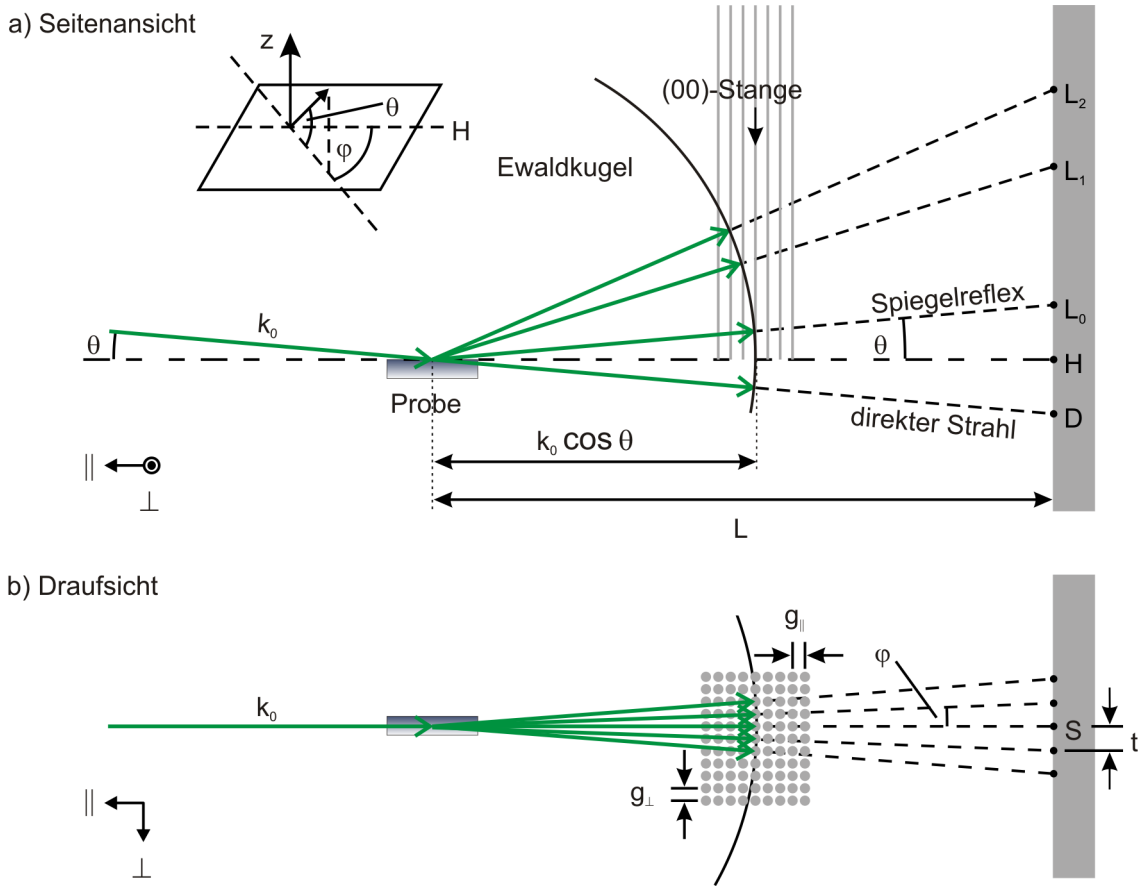


Abbildung 1.11: Schematische Darstellung der RHEED-Geometrie mit Ewald-Konstruktion. In a) ist die Streugeometrie in der Seitenansicht und in b) mit Schnitt parallel zur Probenoberfläche. L_0 , L_1 und L_2 entsprechen den Laue-Kreisen, auf denen die Beugungsreflexe liegen. H ist der Mittelpunkt der Laue-Kreise und D die Position des durchgehenden Strahls. S ist der Spiegelreflex. Abbildung nach [45].

$$\theta = \arctan \frac{d}{2L}. \quad (1.40)$$

Mit dem Abstand eines Beugungsreflexes t (in Abbildung 1.11b) eingezeichnet) von der zentralen Gitterstange können die Abstände im reziproken Gitter \vec{g}_{\parallel} und \vec{g}_{\perp} berechnet werden [8]:

$$ng_{\parallel} = k_0 \left[\cos \theta - \frac{1}{\sqrt{(L_n/L)^2 + 1}} \right], \quad (1.41)$$

wobei ng_{\parallel} gemessen wird von der Reihe, die den (00)–Reflex enthält. L_n ist der Radius des n –ten Laue-Kreises, auf dem sich der Reflex befindet, und n entsprechend die Nummer des Laue-Kreises. Analog gilt:

$$ng_{\perp} = \frac{k_0}{\sqrt{(L/nt)^2 + 1}}, \quad (1.42)$$

in der Kleinwinkelnäherung gilt $nt \ll L$ und somit:

$$ng_{\perp} = \frac{nt}{L} k_0. \quad (1.43)$$

Durch den streifenden Einfall des Elektronenstrahls ergeben sich Vor- und Nachteile gegenüber LEED: Das offensichtliche Problem ist, dass die RHEED-Bilder im Vergleich zu LEED-Bildern verzerrt sind und die vorhandenen Symmetrien nicht offensichtlich erkenntlich sind. In Abbildung 1.12 sind zum Vergleich in a) ein schematisches LEED-Bild einer $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Rekonstruktion für eine fcc(111)-Oberfläche und das dazu gehörige RHEED-Bild in b) dargestellt. Im schematischen LEED-Bild in a) ist die Richtung des ersten Laue-Rings grau unterlegt, die Richtung des zweiten grau-gestrichelt. Diese beiden Laue-Ringe sind auch im RHEED-Bild zu sehen und markiert.

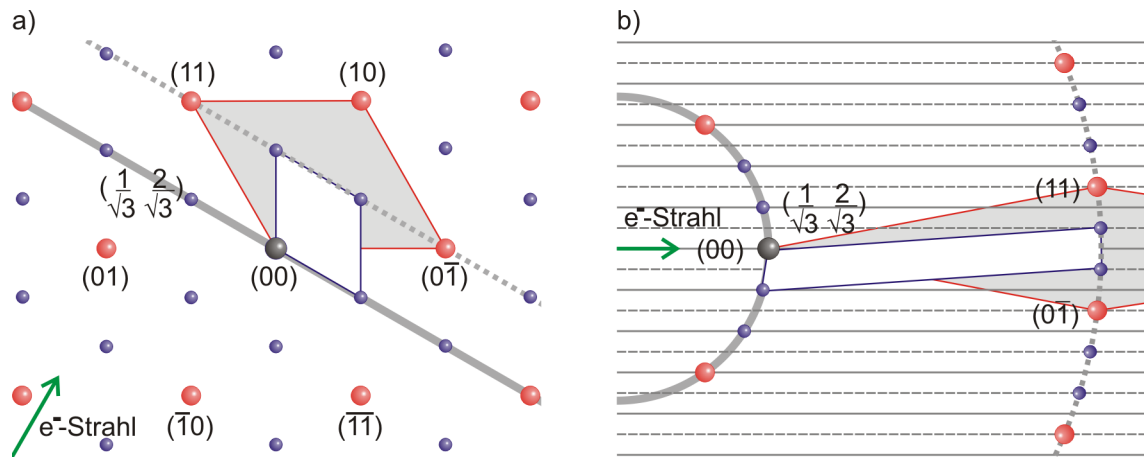


Abbildung 1.12: Vergleich eines schematischen a) LEED und b) RHEED-Bildes einer $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Rekonstruktion für eine fcc(111)-Oberfläche. In a) ist in grau die Richtung des ersten Laue-Rings und grau-gestrichelt die des zweiten unterlegt. In b) sind der erste und zweite Laue-Ring sichtbar. Es ist jeweils in grün die Einfallsrichtung des Elektronenstrahls eingezeichnet.

Eine Änderung des Streuvektors führt nur zu geringen Variationen des Streuvektors parallel zur Oberfläche \vec{k}_{\parallel} jedoch zu großen Änderungen in \vec{k}_{\perp} und damit im Formfaktor. Die kinematische Beugungstheorie ist demnach für RHEED eine gröbere Näherung als für LEED.

Auf der anderen Seite führt diese große Empfindlichkeit zu einem hohen Auflösungsvermögen in Strahlrichtung, wie in der Ewald-Konstruktion in Abbildung 1.11 an dem flachen Winkel zwischen (00)–Stange und Ewaldkugel gut zu erkennen. Das Auflösungsvermögen in Strahlrichtung wird um $1/\sin \theta$ erhöht [50].

Im RHEED-Experiment treten mehr inelastische Streuprozesse auf als im LEED, da die Elektronen durch den streifenden Einfall stärker mit der Oberfläche wechselwirken. Dadurch können intensive

Strukturen, sogenannte Kikuchi-Linien, in den Beugungsbildern sichtbar sein. Durch die Verwendung eines Energiefilter ist es möglich, diese Effekte abzuschwächen. Kikuchi-Linien werden von Elektronen erzeugt, die unter Anregung von Oberflächenplasmonen gestreut werden. Die Entstehung von Kikuchi-Linien wird in der Literatur z. B. [8] durch ein Zwei-Stufen-Modell beschrieben:

Die eingestrahlten Elektronen verlieren bei einem Stoßprozess ihre Richtungsinformation. Ist der Energieverlust bei diesem ersten Stoßprozess gering im Vergleich zur Elektronenenergie, können die Elektronen danach als Elektronenquelle mit isotroper Emission innerhalb des Kristalls mit nahezu der Ausgangsenergie betrachtet werden.

Die Lage der Kikuchi-Linien kann nun mit dem „sphere of reflection“ Verfahren, das der Ewald-Konstruktion ähnelt, konstruiert werden. Der Wellenvektor \vec{k}_0 der Punktquelle ist isotrop auf alle Raumrichtungen verteilt. Beugungsintensität tritt immer dann auf, wenn der gestreute Wellenvektor \vec{k}_f die Laue-Bedingung erfüllt: $\vec{k}_f - \vec{k}_i = \vec{G}_{hkl}$. Das entspricht dem Fall, dass \vec{k}_f auf dem Rand einer Brillouin-Zone endet, wenn er vom Mittelpunkt einer Brillouin-Zone startet. Wird nun ein Kreis mit dem Radius k_f um den Mittelpunkt einer Brillouin-Zone gezeichnet, ergeben sich die Schnittpunkte mit den Brillouin-Zonen-Grenzen und somit alle möglichen gestreuten Wellenvektoren. Die im Experiment beobachteten Kikuchi-Linien entsprechen der Projektion dieser Schnitte auf den Leuchtschirm mit dem Ursprung des reziproken Gitters als Nullpunkt der Projektion.

Es ist mit diesem Verfahren möglich, die Lage der Kikuchi-Linien theoretisch zu berechnen und mit dem Experiment zu vergleichen. Durch dieses Vorgehen können Erkenntnisse über das innere Potential gewonnen werden, da dies bei den Streuprozessen innerhalb des Kristalls im Gegensatz zur Oberfläche berücksichtigt werden muss.

1.1.5 Bestimmung der Oberflächen-Debye-Temperatur

Wie in Abschnitt 1.1.2.3 gezeigt, hängt die Intensität eines Beugungsreflexes von der Temperatur ab. Mit dem Debye-Waller-Faktor aus Gleichung 1.34 und den Null-Phononen-, 1-Phononen- und Multi-Phononen-Beiträgen, Gleichung 1.37, wird das Temperaturverhalten beschrieben. Für die Beugung an Oberflächen geht, wie dort bereits erwähnt, die Oberflächen-Debye-Temperatur in den Debye-Waller-Faktor $2M$ ein. Im Folgenden wird nur der „Null-Phononen“-Beitrag $I_{zero}(2M) = e^{-2M}$ betrachtet. Für den Debye-Waller-Faktor $2M$ gilt:

$$2M = \langle (\Delta \vec{k} \cdot \vec{u})^2 \rangle = |\Delta \vec{k}|^2 \langle \vec{u}^2 \rangle \langle \cos^2 \theta \rangle = \frac{1}{3} |\Delta \vec{k}|^2 \langle \vec{u}^2 \rangle. \quad (1.44)$$

Dieser Ausdruck gilt nur, wenn die Auslenkung \vec{u} unkorreliert zum Streuvektor $\Delta \vec{k}$ ist und daher über die drei Raumrichtungen gemittelt werden kann.

Wird ein 3-dimensionaler harmonischer Oszillator mit der mittleren quadratischen Auslenkung $\langle \vec{u}^2 \rangle$ betrachtet, so gilt für die mittlere potentielle Energie [67]:

$$\langle U \rangle = \frac{1}{2} m \omega^2 \langle \vec{u}^2 \rangle = \frac{3}{2} k_B T. \quad (1.45)$$

Dabei ist m die Masse des Oszillators, ω die Schwingungsfrequenz, k_B die Boltzmann-Konstante und T die Temperatur. Daraus folgt:

$$\langle \vec{u}^2 \rangle = \frac{3k_B T}{m\omega^2}. \quad (1.46)$$

Mit der Debye-Frequenz $\omega_D = \frac{k_B \Theta_{D,\text{surf}}}{\hbar}$ ergibt sich für die mittlere quadratische Auslenkung:

$$\langle \vec{u}^2 \rangle = \frac{3\hbar^2 T}{mk_B \Theta_{D,\text{surf}}^2}. \quad (1.47)$$

$\Theta_{D,\text{surf}}$ ist die Oberflächen-Debye-Temperatur und materialabhängig. Für die Intensität eines Beugungsreflexes gilt mit 1.47:

$$I(T) = I_0 \exp \left(- \frac{|\Delta \vec{k}|^2 \hbar^2 T}{mk_B \Theta_{D,\text{surf}}^2} \right). \quad (1.48)$$

Eine Auswertung der Reflexintensität in LEED oder RHEED-Bildern in Abhängigkeit der Temperatur kann somit genutzt werden, um die Oberflächen-Debye-Temperatur $\Theta_{D,\text{surf}}$ zu bestimmen. Nach einer Bestimmung des Debye-Waller-Faktors $2M$ kann mit geometrischen Betrachtungen daraus $\Theta_{D,\text{surf}}$ gewonnen werden. Im Folgenden wird dies exemplarisch für die RHEED-Geometrie und den (00)-Reflex durchgeführt:

In Abbildung 1.13 ist der Impulsübertrag in der RHEED-Geometrie dargestellt. Der Impulsübertrag $\Delta \vec{k}_0$ für den (00)-Reflex lässt sich bei bekanntem Einfallswinkel θ bestimmen [29]. Der Einfallswinkel θ kann aus dem Abstand zwischen durchgehendem Strahl und Spiegelreflex berechnet werden:

$$\theta = \arctan \frac{\overline{L_0 D}}{2L} \quad (1.49)$$

Damit gilt für $2M$:

$$2M = \left| \Delta \vec{k}_0 \right|^2 \frac{3\hbar^2 T}{mk_B \Theta_{D,\text{surf}}^2} = (2k_0 \sin \theta)^2 \frac{3\hbar^2 T}{mk_B \Theta_{D,\text{surf}}^2} \quad (1.50)$$

und die Oberflächen- Debye-Temperatur $\Theta_{D,\text{surf}}$:

$$\Theta_{D,\text{surf}} = (2k_0 \sin \theta) \frac{\hbar}{\sqrt{mk_B 2M/T}}. \quad (1.51)$$

Näheres zur Bestimmung der Oberflächen-Debye-Temperatur bei Reflexen anderer Ordnung kann in der Diplomarbeit von Annika Kalus [62] gefunden werden.

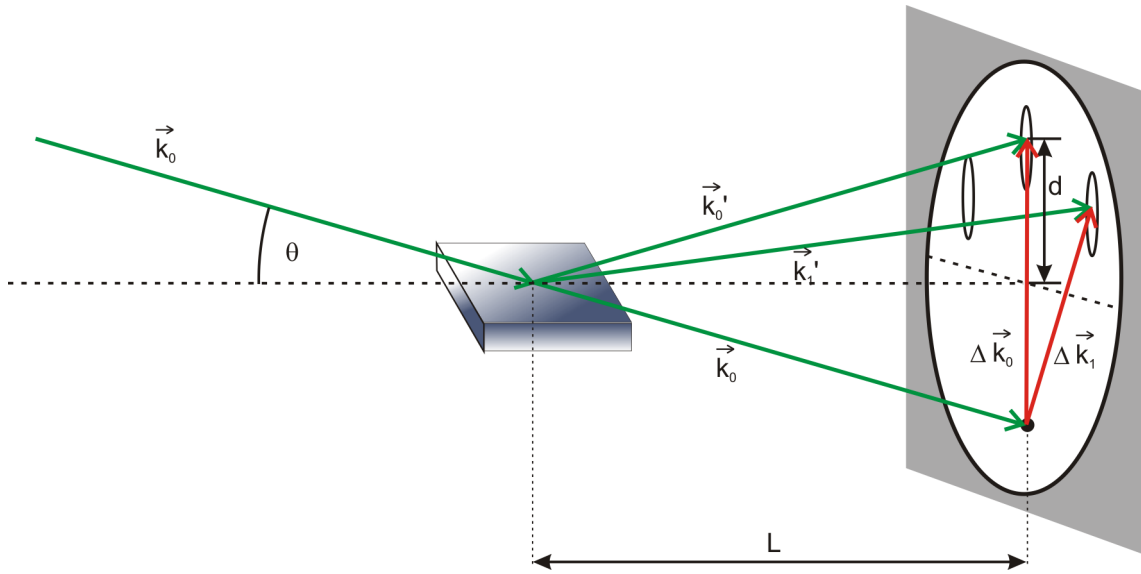


Abbildung 1.13: Impulsübertrag in der RHEED-Geometrie nach [29]. Es sind die Impulsüberträge $\Delta \vec{k}_0$ für den (00)-Reflex und $\Delta \vec{k}_1$ in rot eingetragen. $|\Delta \vec{k}_0|$ ist der Durchmesser des ersten Laue-Ringes auf dem der (00)-Reflex liegt.

1.2 Elektronische Anregung

Trifft ein Laserstrahl auf eine Metalloberfläche, so wird das Licht teilweise reflektiert und teilweise absorbiert. Die Reflexion wird über den Reflexionskoeffizienten R gegeben. Die Absorption des Lichtes kann durch das Lambert-Beer'sche Gesetz beschrieben werden:

$$I(z) = I_0 \exp(-\alpha(\omega)d). \quad (1.52)$$

$\alpha(\omega)$ ist der frequenzabhängige Absorptionskoeffizient, sein Inverses ist die Eindringtiefe $\delta = (\alpha(\omega))^{-1}$ nach der die Intensität des Lichtes auf $1/e$ abgefallen ist. Die Absorption ist auf verschiedene Beiträge zurückzuführen: Anregung von Plasmonen, Elektron-Loch-Paaren oder Elektronen. In Metallen regt das elektrische Feld des absorbierten Laserstrahls hauptsächlich die Leitungselektronen des Metalls an. Die Elektronen werden zunächst zu einer kollektiven, gleichphasigen Schwingung angeregt, während die Ionenrümpfe auf Grund ihrer deutlich höheren Masse als starr betrachtet werden können. Die Anregung der Elektronen dephasiert sehr schnell nach etwa 10 fs. Durch Stoßprozesse verlieren die Elektronen ihre ursprüngliche Richtungsinformation. Die Energieverteilung der angeregten Elektronen kann nicht mehr durch eine Fermi-Verteilung beschrieben werden, da sie nicht thermalisiert ist. Das bedeutet, dass dem Elektronensystem in diesem Moment keine Temperatur zugeordnet werden kann. Durch inelastische Elektron-Elektron-Streuprozesse thermalisiert die Elektronenverteilung. Die Dauer dieses Prozesses hängt von der Stärke der Anregung und dem Metall ab und variiert zwischen einigen 10 fs und wenigen ps. Mit der Fermi Liquid Theorie kann die Elektron-Elektron-Streuzzeit

τ_{el-el} bei der Ladungsträgerdichte n berechnet werden:

$$\tau_{el-el} = a \cdot n^{5/6} \frac{1}{(E - E_F)^2}. \quad (1.53)$$

Bis zur Thermalisierung sind jedoch viele Elektron-Elektron-Streuprozesse notwendig, sodass über τ_{el-el} nicht direkt die Thermalisierungszeit berechnet werden kann. Dem Elektronensystem kann wieder eine Temperatur T_{el} zugeordnet werden, die auf Grund der zugeführten Energie jedoch höher als vor der Anregung ist. Die Gittertemperatur bzw. die Temperatur des Phononensystems T_{ph} ist anfangs noch unverändert, das Metall befindet sich noch nicht im thermischen Gleichgewicht. Die Elektronen regen Gitterschwingungen (Phononen) an, die wiederum Einfluss auf die elektronische Struktur haben: es kommt zu einer Elektron-Phonon-Kopplung (z. B. [101]).

1.2.1 Zwei-Temperatur-Modell

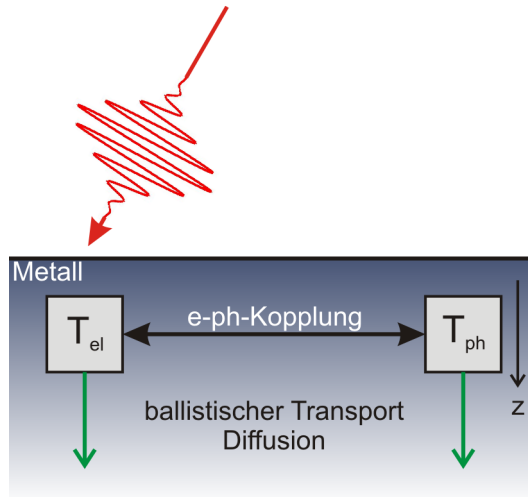


Abbildung 1.14: Schematische Darstellung zur Elektron-Phonon-Kopplung.

Das Problem zwei gekoppelter Systeme, Elektronen und Phononen, mit zwei unterschiedlichen Temperaturen, T_{el} und T_{ph} (Abbildung 1.14), kann über zwei gekoppelte Differentialgleichungen beschrieben werden:

$$C_{el}(T_{el}) \frac{\partial}{\partial t} T_{el} = \underbrace{\nabla_{\vec{r}}(\kappa_{el} \nabla_{\vec{r}} T_{el})}_{\text{therm. Diff.}} - \underbrace{H(T_{el}, T_{ph})}_{\text{e-ph-Koppl.}} + \underbrace{S(\vec{r}, t)}_{\text{opt. Anregung}} \quad (1.54)$$

$$C_{ph}(T_{ph}) \frac{\partial}{\partial t} T_{ph} = \underbrace{\nabla_{\vec{r}}(\kappa_{ph} \nabla_{\vec{r}} T_{ph})}_{\text{therm. Diff.}} - \underbrace{H(T_{el}, T_{ph})}_{\text{e-ph-Koppl.}}. \quad (1.55)$$

Dieser Ansatz, bekannt als Zwei-Temperatur-Modell, wurde das erste Mal in den 70er Jahren des letzten Jahrhunderts von Anisimov verwendet [2] und kann unter folgenden Annahmen auf die z -Dimension vereinfacht werden [24]:

Der Temperaturgradient in radialer Richtung ist im Vergleich zu dem im z -Richtung vernachlässigbar, wenn der Anrege-(Pump-)Puls Durchmesser \gg Durchmesser des Abfrage-(Probe-)Pulses ist.

Alternativ muss die Diffusionslänge in radialer Richtung nach der maximal beobachteten Zeitdauer im Experiment deutlich kleiner als der Anrege-(Pump-)Puls Durchmesser sein.

Damit ergibt sich für das Zwei-Temperatur-Modell:

$$C_{el}(T_{el}) \frac{\partial T_{el}}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} (\kappa_{el} \frac{\partial T_{el}}{\partial z}) - H(T_{el}, T_{ph}) + S(z, t) \quad (1.56)$$

$$C_{ph}(T_{ph}) \frac{\partial T_{ph}}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} (\kappa_{ph} \frac{\partial T_{ph}}{\partial z}) - H(T_{el}, T_{ph}). \quad (1.57)$$

$H(T_{el}, T_{ph})$ beschreibt die Kopplung zwischen den beiden Systemen und kann im Fall der schwachen Anregung, wenn $T_{el} - T_{ph} \ll T_{ph}$ und $T_{ph} \gg \Theta_D$ gilt [24], durch die Elektron-Phonon-Kopplungskonstante

$$g_{\infty} = \frac{3\hbar}{\pi k_B} \gamma \lambda \langle \omega^2 \rangle \quad (1.58)$$

ausgedrückt werden. g_{∞} entspricht einer Relaxationsrate und ist unabhängig von der Temperatur. λ ist die aus der BCS-Theorie der Supraleitung bekannte Kopplungskonstante und kann aus experimentellen Daten bestimmt werden. Bei Kenntnis der mittleren quadratischen Phononen-Frequenz $\langle \omega^2 \rangle$ und der elektronischen Wärmekapazität γ kann die Elektron-Phonon-Kopplungskonstante mit Naturkonstanten und Literaturwerten berechnet werden.

	$\gamma(\text{J}/(\text{m}^3\text{K}^2))$	$\langle \omega^2 \rangle (\text{meV}^2)$	λ	$g_{\infty}(10^{16}\text{W}/\text{m}^3\text{K})$
Pb	163.1	31	1.45	12.37
Bi	0.372	160	0.2 – 0.4	0.0303

Tabelle 1.1: Elektron-Phonon-Kopplungskonstanten: Für Bi und Pb sind die elektronische Wärmekapazität γ , die mittlere Phononen-Frequenz $\langle \omega^2 \rangle$, die Kopplungskonstante λ aus der Supraleitung und die daraus berechnete Elektron-Phonon-Kopplungskonstante g_{∞} angegeben [12, 48, 67].

Bei einem Vergleich der Werte der Elektron-Phonon-Kopplungskonstante in Tabelle 1.1 ist zu sehen, dass g_{∞} für Blei ca. 400 mal größer ist als für Bismuth. Das bedeutet, dass in Bismuth die Kopplung des Elektronen- an das Phononensystem schlecht ist und dadurch das Phononensystem mit größerer Zeitverzögerung - im Vergleich zu Blei - nach der Anregung des Elektronensystems warm wird. In Simulationen dazu ist zu erkennen, dass das Phononensystem von Blei nach weniger als 1 ps die maximale Temperatur erreicht, während dies hingegen bei Bismuth erst einige ps nach der Anregung der Fall ist. In der Dissertation von A. Hanisch-Blicharski wurde dieser signifikante Unterschied in der Elektron-Phonon-Kopplung zwischen Blei und Bismuth auch experimentell nachgewiesen [39]. Für Bismuth wird ein Wert von 20 ps für den Anregungsprozess beobachtet. Auch aus der Literatur ist bekannt, dass ein ca. 100 nm dünner Bismuthfilm eine Zeitkonstante von 21 ps für das Erwärmen

zeigt [138].

1.2.2 Thermische Diffusion

Haben das Elektronen- und Phononensystem das thermische Gleichgewicht $T_{el} = T_{ph}$ durch Elektron-Phonon-Kopplung erreicht, so kann der weitere Transport der Anregungsenergie im Festkörper klassisch über die Wärmediffusionsgleichung beschrieben werden:

$$\kappa \nabla^2 T + C \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial U}{\partial t}. \quad (1.59)$$

Dabei ist κ die Wärmeleitfähigkeit, C die Wärmekapazität und U die innere Energie. Nach einigen *ns* kehrt das System wieder zu seiner Ausgangstemperatur vor der optischen Anregung zurück.

Für den Fall der Wärmeleitung in Heterosystemen (z. B. dünne Bismuth-Schichten auf Silizium) wird auf die ausführliche Beschreibung dieses Problems in der Dissertation von Anja Hanisch-Blicharski [39] verwiesen.

1.3 Gitterschwingungen

Gitterschwingungen können über Phononen - Quasi-Teilchen - beschrieben werden. Phononen besitzen einen Wellenvektor \vec{k} , die Kreisfrequenz ω und die dazu gehörige Energie $E = \hbar\omega$. Es wird zwischen akustischen und optischen Phononen unterschieden. In einem 3-dimensionalen Kristall mit N Atomen in der Basis existieren $3N$ mögliche Schwingungsmoden: 3 akustische (davon eine longitudinale und zwei transversale) und $(3N-3)$ optische. Bei akustischen Phononen bewegen sich alle Atome der Basis in Phase, während sich die Atome einer Basis bei optischen Phononen gegenphasig bewegen. Der Zusammenhang zwischen Frequenz ω und Wellenvektor \vec{k} ist durch die Phononen-Dispersionsrelation $\omega(\vec{k})$ gegeben. Für akustische Phononen geht $\omega(\vec{k})$ für $\vec{k} \rightarrow 0$ gegen Null. Der optische Zweig ist höherfrequent als der akustische und nahezu dispersionslos.

Die einfachste Näherung für die Beschreibung von akustischen Phononen ist die Debye-Näherung:

Es wird eine lineare Dispersionsrelation

$$\omega(\vec{k}) = v |\vec{k}| \quad (1.60)$$

angenommen mit der konstanten Schallgeschwindigkeit v . Im Rahmen des Debye-Modell ergibt sich für die phononische Zustandsdichte $D(\omega)$ gemittelt über die drei akustischen Phononenzweige nach [67]:

$$D(\omega) = \frac{1}{2\pi^2} \frac{\omega^2}{v^3}, \text{ für } 0 < \omega < \omega_D \quad (1.61)$$

für $0 < \omega < \omega_D$. Im Debye-Modell gilt die lineare Dispersionsrelation bis zu einer Grenzfrequenz, der sogenannten Debyefrequenz ω_D . Da nur bis zu dieser Frequenz Phononen existieren, ist:

$$D(\omega) = 0, \text{ für } \omega > \omega_D. \quad (1.62)$$

Dabei gilt für gemittelte Schallgeschwindigkeit \bar{v} :

$$\frac{1}{\bar{v}^3} = \frac{1}{3} \left(\frac{1}{v_l^3} + \frac{2}{v_t^3} \right). \quad (1.63)$$

Für die Anzahl an Zuständen N gilt:

$$3N = \int_0^{\omega_D} D(\omega) d\omega. \quad (1.64)$$

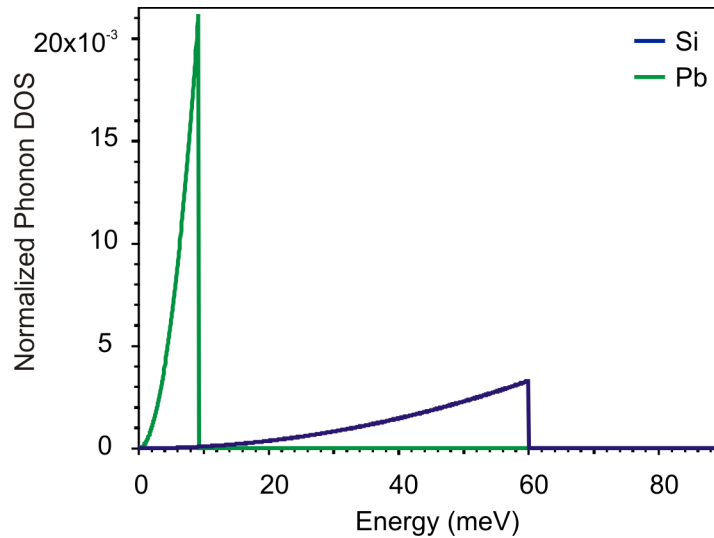


Abbildung 1.15: Berechnete normierte Zustandsdichte im Debye-Modell für Silizium (blau) und Blei (grün).

Das Debye-Modell ist eine Näherung für die phononische Zustandsdichte unter der Annahme einer konstanten Schallgeschwindigkeit und gibt daher nicht den realen Verlauf der Zustandsdichte wieder. In Abbildung 1.15 ist die berechnete Zustandsdichte für Silizium in blau und für Blei in grün aufgetragen. Die Blei Zustandsdichte liegt durch eine deutlich geringere mittlere Schallgeschwindigkeit (vgl. Tabelle 3.2) bei kleineren Energien als die von Silizium (Tabelle 3.1). Mit der so bestimmten Zustandsdichte können z. B. die Wärmeleitfähigkeit und andere thermische Eigenschaften berechnet werden [67].

1.4 Phasenübergänge

Ein Phasenübergang ist die Umwandlung einer oder mehrerer Phasen in andere Phasen. Mit Phase wird eine mögliche Zustandsform eines makroskopischen Systems im thermischen Gleichgewicht beschrieben. Ausführliche theoretische Erläuterungen zur Thermodynamik der Phasenübergänge sind in Lehrbüchern zur Statistischen Physik von z. B. Greiner [35, 36] oder Nolting [89] zu finden und wurden als Quelle für die folgende Beschreibung genutzt.

Wird in der Thermodynamik ein geschlossenes System ($N = \text{const}$) bei einer konstanten Temperatur T und einem konstanten Druck p betrachtet, so ist im Gleichgewicht die freie Enthalpie G minimal, d.h. $dG = 0$. Die Gibbs'sche Phasenregel

$$f = 2 + \alpha - \pi \quad (1.65)$$

gibt die Anzahl der unabhängigen Freiheitsgrade f eines solchen Systems mit α Phasen und π Komponenten an. Bei einer homogenen Phase ($\alpha = \pi = 1$) gibt es demnach zwei intensive Freiheitsgrade, für die in der Thermodynamik meist Druck p und Temperatur T gewählt werden. Die dritte intensive Variable wird durch die Gibbs-Duhem-Relation gegeben:

$$G(T, F, N) = \sum_{j=1}^{\alpha} \mu_j N_j = \mu N \quad (1.66)$$

mit dem chemischen Potential μ , der Teilchenzahl N , der (Gibbs'schen) freien Enthalpie G , der freien Energie F .

In Experimenten sind Phasenübergänge unterschiedlicher Art zu beobachten, die als erstes von Ehrenfest im Jahr 1933 klassifiziert wurden, in dem er ihnen eine Ordnung zuschreibt. Bei einem „Phasenübergang n -ter Ordnung“ sind die $(n-1)$ ersten partiellen Ableitungen der freien Enthalpie G nach ihren natürlichen Variablen $[G(N, T, p, \vec{H}, \vec{E}, \dots)]$ Teilchenzahl, Temperatur und intensive Feldgrößen, von außen kontrollierbare Zustandsgrößen am Übergangspunkt stetig, mindestens eine der n -ten Ableitungen weist jedoch eine Unstetigkeit auf. Von praktischem Interesse sind Phasenübergänge erster und zweiter Ordnung.

Da die Ehrenfest-Theorie mittlerweile aus verschiedenen Gründen (besonders für Phasenübergänge ab zweiter Ordnung) kritisiert wird, werden heute nur noch zwei Arten von Phasenübergängen unterschieden:

Phasenübergänge, die mit einem Entropiesprung ΔS bzw. latenter Wärme verbunden sind, werden als Phasenübergänge erster Ordnung oder diskontinuierlich bezeichnet. Ein Phasenübergang mit stetigem Entropieverlauf ist hingegen ein kontinuierlicher Phasenübergang bzw. zweiter oder höherer Ordnung.

Beispiele für Phasenübergänge erster Ordnung sind Verdampfen, Schmelzen und Sublimation. Diese Vorgänge sind mit latenter Wärme verbunden. Ein Beispiel für einen Phasenübergang zweiter Ordnung ist der Übergang zur Supraleitung ohne äußeres, angelegtes Magnetfeld. Häufig haben Phasenübergänge zweiter Ordnung keinen Knickpunkt in der Entropie, sondern eine senkrechte Tangente bei der Übergangstemperatur; es wird dann von λ -Übergängen gesprochen. Ein Beispiel dafür ist die Umordnung in Legierungen oder die Orientierungsumordnung in Kristallgittern (Ordnungs-Unordnungs-Phasenübergang). In Abbildung 1.16 sind der Verlauf der Entropie (links) und der Wärmekapazität (rechts) für einen Phasenübergang erster und zweiter Ordnung und einen λ -Übergang (von oben nach unten) dargestellt.

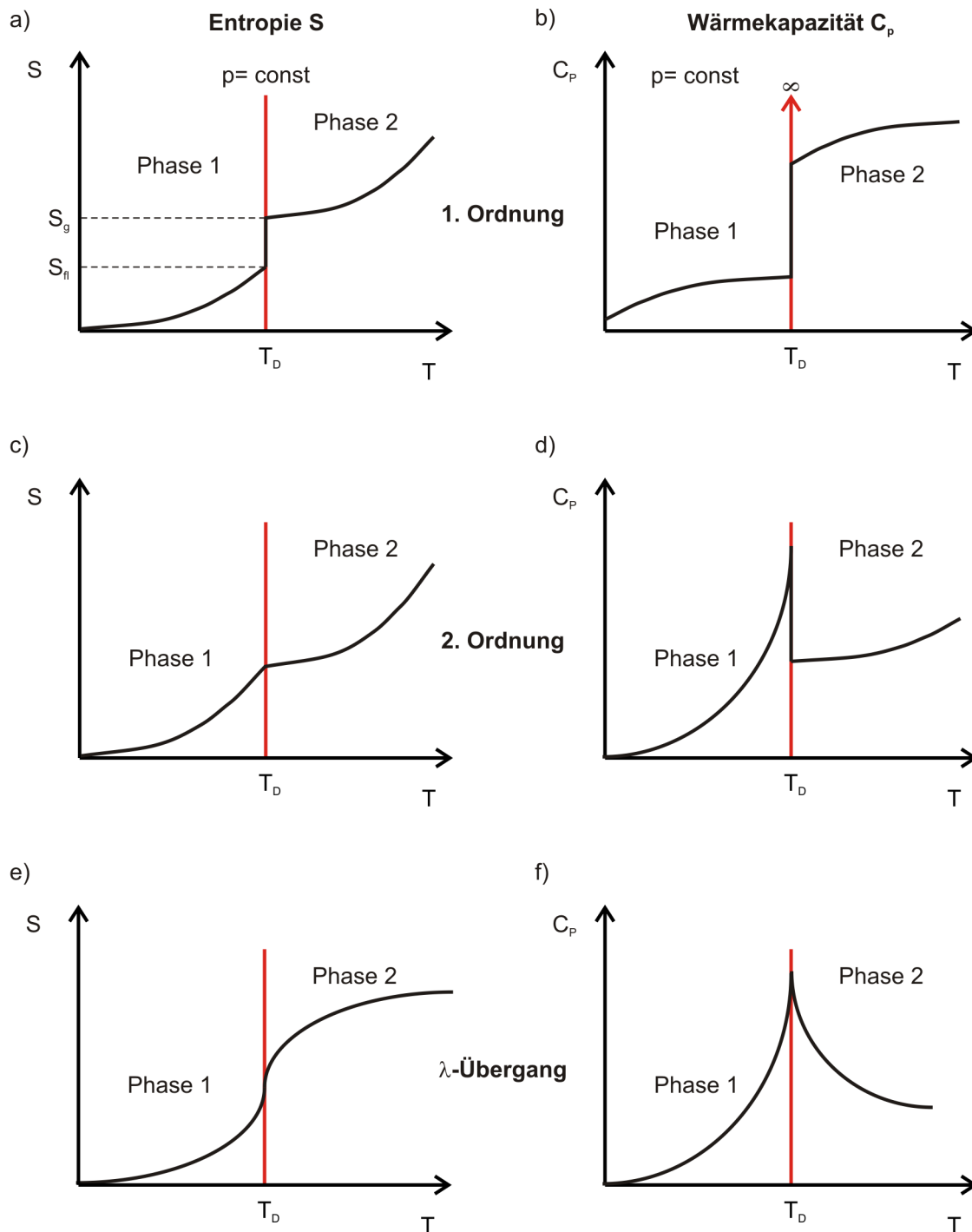


Abbildung 1.16: a) und b) Phasenübergang erster Ordnung, c) und d) Phasenübergang zweiter Ordnung, e) und f) λ -Übergang (Übergang zweiter Ordnung ohne Knickpunkt in der Entropie, sondern mit einer senkrechten Tangente bei der Übergangstemperatur) nach [35]. Es sind jeweils links die Entropie S und rechts die Wärmekapazität C_p aufgetragen.

1.4.1 Ordnungs-Unordnungs-Phasenübergänge

Ordnungs-Unordnungs-Phasenübergänge sind kontinuierliche Phasenübergänge, die sich dadurch auszeichnen, dass die Tieftemperatur-Phase eine höhere Ordnung der Atome oder Moleküle aufweist als die Hochtemperatur-Phase. Unter Ordnung wird in diesem Fall die Lageordnung (Anordnung im Kristallgitter) oder die Orientierungsordnung der Moleküle zueinander verstanden. Nach Konvention gehören nur fest-fest-Phasenübergänge zu dieser Ordnung. Eine weitere Möglichkeit für einen kontinuierlichen Phasenübergang sind displazive Übergänge, bei denen es zu einer geringen Verschiebung oder Rotation der Atompositionen im Kristallgitter kommt.

Im experimentellen Teil dieser Arbeit wird der Phasenübergang $\text{Si}(001) \ c(4 \times 2) - (2 \times 1)$ als Beispiel für einen Ordnungs-Unordnungs-Phasenübergang mit zeitaugelöstem RHEED untersucht.

1.4.2 Peierls Übergang und Ladungsdichtewelle

Werden Metalle heruntergekühlt so treten häufig Phasenübergänge, wie im letzten Abschnitt erläutert, auf. Es findet beispielsweise der Übergang zum Ferromagneten (Eisen oder Nickel) oder Supraleiter (Blei oder Aluminium) statt. In 1-dimensionalen metallischen Systemen werden Phasenübergänge anderer Art beobachtet: es finden Metall-Isolator-Übergänge statt. Beispiele dafür sind Peierls- oder Mott-Übergänge. Im Weiteren werden der Peierls-Übergang und die daraus resultierenden Ladungsdichtewelle (Charge Density Wave, im weiteren CDW) beschrieben. Als Literatur wurde [37, 93, 94] verwendet.

Bereits 1930 hat Rudolph Peierls [93] vorausgesagt, dass sich in der Bandstruktur von 1-dimensionalen Metallen eine Bandlücke bei $k = \pm k_F$ öffnet. Wird ein quasi-1-dimensionales metallisches System bestehend aus Ketten mit äquidistanten Atomen bei $T = 0\text{ K}$ betrachtet, so formen die erlaubten Zustände der Leitungselektronen ohne das Auftreten von Elektron-Elektron oder Elektron-Phonon-Wechselwirkungen ein Band, das bis zur Fermi-Energie E_F besetzt ist (Abbildung 1.17 c) blaue Parabel). Das Gitter besitze eine Gitterkonstante a und die Ladungsdichte ρ ist konstant, wie in Abbildung 1.17 a) zu sehen.

Peierls hat gezeigt, dass eine Modulation der Atome u_n der Form

$$\delta u_n = \delta u \cos(Qz + \phi) \quad (1.67)$$

mit dem Wellenvektor $Q = 2k_F$, der Amplitude δu und der Wellenlänge $\lambda = \frac{\pi}{k_F}$ in einer Bandlücke bei $\pm k_F$ resultiert. Durch die Öffnung der Bandlücke bei k_F wird die Energie der besetzten Zustände bei E_F abgesenkt, die Gesamtenergie des Systems wird reduziert (Abbildung 1.17 c) rote Kurve). In quasi-1-dimensionalen Metallen ist bei tiefen Temperaturen die elastische Energie, die zur Modulation der Atompositionen benötigt wird, geringer als die Energie, die durch die Öffnung der Bandlücke gewonnen wird. Bei hohen Temperaturen ist der Energie-Gewinn durch thermisch angeregte Elektronen, die die Bandlücke überwinden können, reduziert. Es findet daher keine Umordnung der Atompositionen statt und der metallische Zustand ist stabilisiert.

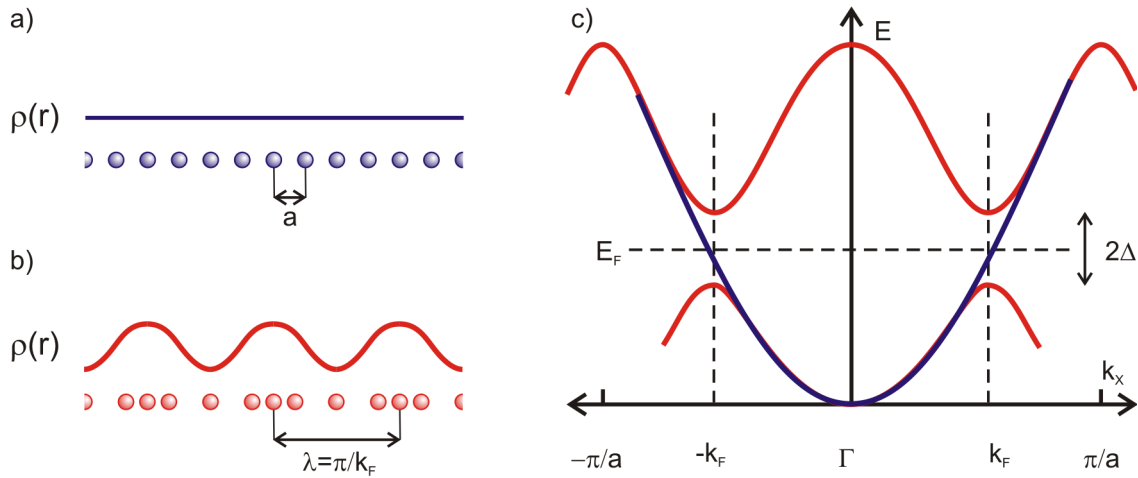


Abbildung 1.17: Schematische Darstellung der Bildung einer Ladungsdichtewelle: In a) ist die konstante Ladungsdichte der Hochtemperatur-Metall-Phase und in b) die modulierte Tieftemperatur-Phase dargestellt. In c) ist die Bandstruktur skizziert. In der Tieftemperatur-Phase (rot) bildet sich eine Bandlücke. Der Energiegewinn durch die Öffnung dieser Bandlücke wird benötigt, um die Periodizität der Oberfläche, wie in b) dargestellt, zu ändern.

Der Phasenübergang zwischen der Tieftemperatur-Phase mit Bandlücke und der Hochtemperatur-Metall-Phase ist ein Übergang zweiter Ordnung und wird als Peierls-Übergang bezeichnet. Die Tieftemperatur-Phase wird durch den Ordnungsparameter beschrieben.

In Abbildung 1.17 b) ist dargestellt, dass die Ladungsdichte ρ durch die Umordnung der Atompositionen, ebenfalls ausgehend von der ungestörten Ladungsdichte ρ_0 , moduliert wird mit:

$$\rho(\vec{r}) = \rho_0 + \rho_1 \cos(2\vec{k}_F \cdot \vec{r} + \phi). \quad (1.68)$$

Es bildet sich eine sogenannte „Ladungsdichtewelle“ aus. Durch diese Ladungsmodulation ist die Tieftemperatur-Phase kein Halbleiter, wie auf den ersten Blick erwartet, sondern weist einen kollektiven Ladungstransport-Mechanismus auf. Durch das Anlegen eines äußeren elektrischen Feldes kann die CDW relativ zum Gitter „gleiten“ [126]. Die Gitteratome oszillieren vor und zurück. Es bildet sich ein Potential, durch welches die Leitungselektronen weiter transportiert werden. Ein Stromfluss entsteht. Viele Materialien weisen im Experiment einen Peierls-Übergang auf, aber nur wenige zeigen den Ladungstransport durch eine CDW. Der Grund dafür ist, dass die CDW an Defekten im Kristallgitter „pinnen“ - hängen bleiben - kann und somit das für den Ladungstransport nötige Gleiten nicht möglich ist. Materialien, die CDWs zeigen, sind z. B. TaS_2 oder TbTe_3 (z. B. [109]). In Kapitel 3.5 wird der Phasenübergang von $\text{In/Si}(111)$ (4×1) – (8×2) beschrieben, der in der Literatur unter anderem als Peierls-Übergang mit Ausbildung einer CDW diskutiert wird. In Kapitel 4.3.2 werden experimentelle Ergebnisse dazu gezeigt.

2 Experimenteller Aufbau

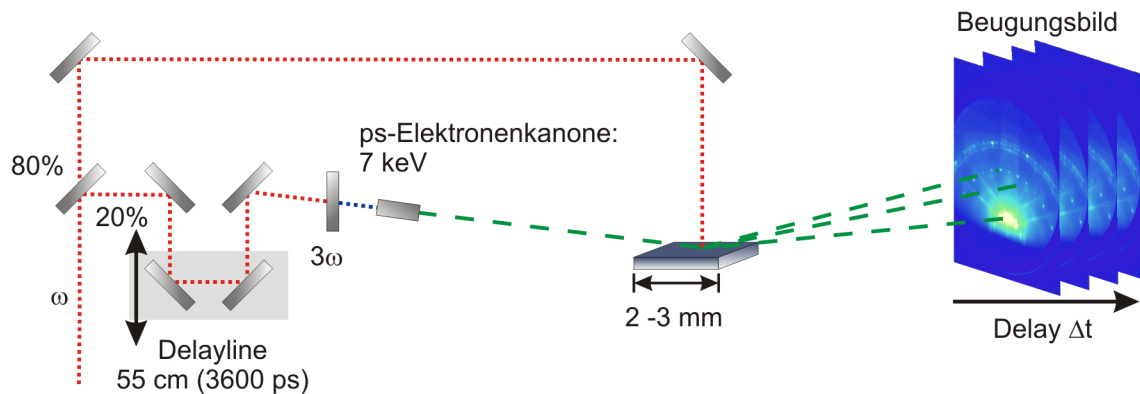


Abbildung 2.1: Schematischer Aufbau des TR-RHEED Experiments: Es wird ein Pump-Probe-Aufbau, bestehend aus einem fs-Laser-Pump- und einem Elektronen-Probe-Puls, mit einem UHV-RHEED kombiniert. Zur Erzeugung der kurzen Elektronenpulse wird ein Teil des fs-Laserpulses frequenzverdreifacht. Die mittels äußerem Photoeffekt erzeugten Photoelektronen werden in der Elektronenkanone im streifenden Einfall auf die Probe beschleunigt. Die Probenoberfläche wird mit dem Hauptteil des fs-Laserpulses angeregt. Es können Beugungsbilder in Abhängigkeit der Verzögerungszeit zwischen Pump- und Probe-Puls mit einer CCD-Kamera aufgezeichnet werden.

Im folgenden Kapitel wird der experimentelle Aufbau des zeitaufgelösten (time resolved, im weiteren TR) RHEED vorgestellt. Bereits in der schematischen Darstellung in Abbildung 2.1 ist die große experimentelle Herausforderung zu erkennen: Der Aufbau besteht aus einer Kombination einer UHV-Apparatur für saubere, kontrollierbare Oberflächen mit einem fs-Lasersystem und einem RHEED mit Photokathode für die Zeitauflösung. Aus diesem Grund werden auch zunächst das Vakuumsystem und die Probenpräparation vorgestellt. Danach folgt eine Beschreibung des verwendeten Lasersystems, des Optikaufbaus und der Elektronenkanone. Im letzten Abschnitt des Kapitels werden der daraus resultierende Pump-Probe-Aufbau und die Begrenzung der Zeitauflösung durch das Velocity Mismatch beschrieben.

2.1 Das Vakuumsystem

Die für die TR-RHEED Experimente verwendete Ultrahochvakuumkammer (siehe Abbildung 2.2) hat zwei Messebenen. In der oberen Messebene befinden sich eine Druckmessröhre (5), ein Quadrupol-Massenspektrometer und ein Backview-LEED (6) mit Vier-Gitteroptik und Phosphorschirm (ErLEED von Specs).

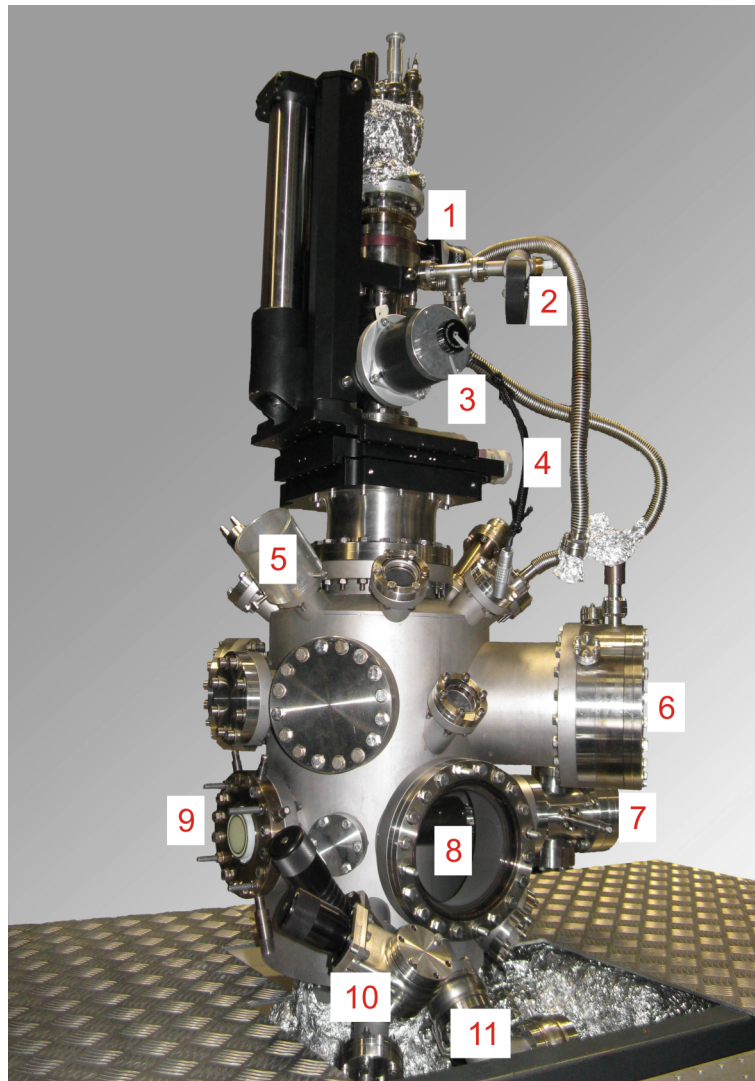


Abbildung 2.2: Die UHV-Kammer des TR-RHEEDs: Die Kammer verfügt über eine Drehdurchführung (1) zur Winkeländerung der Probe. An der Oberseite des Manipulators befinden sich die Kontakte zum Flashen der Probe, die Temperaturmessung und die Temperaturregelung. Zusätzlich liegt dort der Kühlmittelanschluss des Kryostaten. Die Drehdurchführung wird differentiell über zwei Stufen gepumpt: Die erste Stufe über die Drehschieber-Vorpumpe, die zweite Stufe mit der im Bild markierten Ionengetterpumpe (2). (3) ist der Schrittmotor für die z-Richtung. Die x- und y-Position der Probe kann mit zwei Mikrometerschrauben (4) (nur eine davon ist im Bild sichtbar) variiert werden. Mit (5) ist die Druckmessröhre bezeichnet. In der oberen Messebene der Apparatur befinden sich das LEED (6), in der unteren Ebene die ps-RHEED-Elektronenkanone (7), ein UHV-Fenster (8) zur Einkopplung des Pumplaserstrahls in die Kammer und das Multichannelplate (9) mit CCD-Kamera (im Bild nicht angebaut) zur Aufzeichnung der Beugungsbilder. Mit (10) und (11) sind die beiden Verdampferports gekennzeichnet. Foto freundlicherweise von Anja Hanisch-Blicharski überlassen.

Die LEED-Bilder können von dem Phosphorschirm mittels einer CCD-Kamera aufgezeichnet werden. In der unteren Messebene befindet sich die ps-RHEED-Elektronenkanone (7) [57] und das Multichannelplate mit Phosphorschirm in RHEED-Geometrie (9). Die RHEED-Bilder werden mit einer gekühlten CCD-Kamera aufgenommen. Der Pump-Laserpuls zur Anregung der Probenoberfläche wird durch ein UHV-Fenster (8) in die Kammer eingekoppelt. In der unteren Messebene sind zwei transferierbare Verdampfer (10) und (11) eingebaut. Um Experimente an sauberen Oberflächen durchführen zu können, befindet sich die Kammer unter Ultrahochvakuum ($p \leq 10^{-10}$ Torr). Das Pumpensystem zum Erreichen dieser Drücke besteht aus einer Vorpumpe, einer Drehschieberpumpe - deren Druck mit einer Vordruckmessröhre überwacht wird - einer Turbomolekularpumpe mit einer Saugleistung von 400 l/s – 500 l/s und einer Ionengetterpumpe 250 l/s mit kühlbarem Titansublimator. Zur Manipulation der Probenposition und Kühlung der Proben befindet sich in der Kammer in einer zweistufig differentiell gepumpten Drehdurchführung (1) ein Manipulator mit Kryostat. Die erste Pumpstufe erfolgt über die Vorpumpe. Die zweite Stufe wird über eine kleine Ionengetter-Pumpe (2) gepumpt, die über einen Bypass mit Eckventil mit der Kammer verbunden ist. Sowohl die Turbomolekularpumpe als auch die Getterpumpe können über Druckluft betriebene UHV-Schiebeventile von der Kammer getrennt werden. Die Probenposition wird mit einem Schrittmotor in z-Richtung (3) und mit zwei Mikrometerschrauben (4) in x- und y-Richtung variiert. Zur Einkopplung des PumpLasers befinden sich zusätzlich zwei Justagekameras an der Kammer.

2.2 Probenpräparation

Das Substrat, Si(001) und Si(111), wird vor dem Einbau in den Probenhalter mit einem Diamantschneider in 2–3.5 mm breite und 15 mm lange Streifen geteilt. Die Proben werden mit reinem Ethanol (p.A.) gereinigt, um Staub und Unreinheiten vom Schneiden zu entfernen. Im UHV gasen die Proben mehrere Stunden bei einer Temperatur von 700°C aus, um anschließend kurz auf 1200°C zur Entfernung der natürlichen Oxidschicht erhitzt zu werden (Flashen). Die Probentemperatur wird mit einem Pyrometer kalibriert.

2.3 Bedampfungsquellen

Für die vorgestellten Experimente werden eine Bismuth-, eine Blei-, eine Indium- und eine Silberquelle benötigt.

Für Indium und Silber wird ein Verdampfer mit Elektronenstoß-Heizung verwendet (Abbildung 2.3 a). Der Tiegel besteht aus Tantal und das Filament aus Wolfram. An das Filament wird relativ zum Tiegel eine Hochspannung angelegt, um einen Emissionsstrom zu erreichen.

Bismuth und Blei werden mit einer Knudsen-Zelle, einem Verdampfer mit Direktstromheizung verdampft. Das Wolfram-Filament erhitzt den Keramik-Tiegel auf eine Temperatur von 190 – 200°C (Abbildung 2.3 b). Zur Kontrolle der Verdampferrate ist ein Schwingquarz an dem Verdampfer angebracht. Es besteht die Möglichkeit, über die Quarzrate eine Schichtdickenkalibrierung durchzuführen.

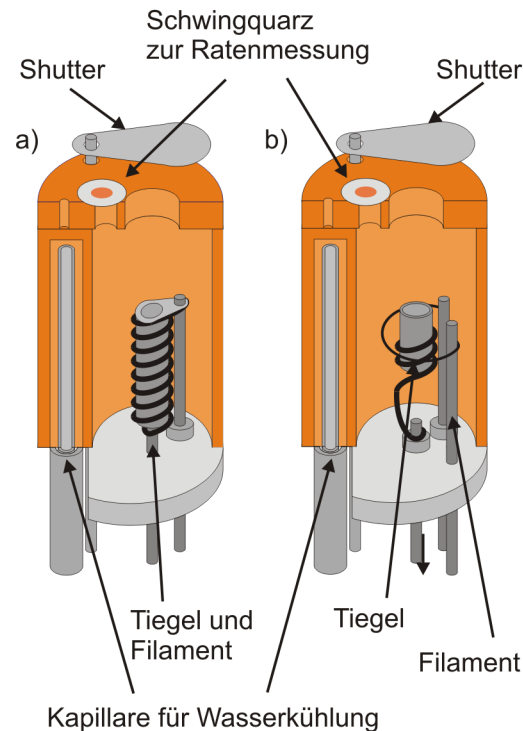


Abbildung 2.3: Es sind die beiden verwendeten Verdampfertypen dargestellt. Der Unterschied liegt darin, dass in b) eine Direktstromheizung und in a) eine Elektronenstoßheizung vorliegen. Typ a) wurde für Blei und Bismuth und Typ b) für Indium und Silber genutzt.

2.4 Das Lasersystem

Das Lasersystem besteht aus einem Ti:Saphir-Oszillator (Micra) und einem regenerativen Verstärkersystem (Legend) der Firma Coherent. Im Gehäuse des Micras ist ein Dauerstrichlaser (cw-Laser) Verdi V5 als Pumplaser integriert. Dabei handelt es sich um einen frequenzverdoppelten, dioden-gepumpten Nd:YVO₄-Laser mit einer Maximal-Leistung von 5 W bei 530 nm. Der Oszillator liefert Pulse mit einer Zentralwellenlänge von 790 – 800 nm. Die Repetitionsrate beträgt 80 MHz, die Pulsdauer liegt in etwa bei 45 fs, und es wird eine Leistung von 500 mW erreicht. Dieser Seedstrahl wird in einem regenerativen Verstärkersystem (Legend-USP-5k-HE) verstärkt. Bei dem Pumplaser für das Verstärkersystem (Evolution) handelt es sich um einen gütegeschalteten ND:YLF-Laser mit einer Leistung von 30 W, bei einer Wellenlänge von 527 nm und einer Repetitionsrate von 5 kHz. Der Ausgangslaserstrahl nach dem Verstärkersystem hat eine Repetitionsrate von 5 kHz, eine Leistung von 2.3 W und eine Pulsdauer von ca. 100 fs.

2.4.1 Ti:Saphir-Oszillator

Der Ti:Saphir-Laser (Ti:Sa) ist ein Festkörperlaser, in dem das Lasermedium ein mit Titan hochdotierter im Brewsterwinkel geschnittener Saphir-Kristall ist. Als Pumpquelle wird der oben beschriebene Verdi-cw-Laser verwendet. Der Ti:Sa kann als cw-Laser oder gepulst betrieben werden. Für die gewünschten ultrakurzen Laserpulse muss der gepulste Betrieb erreicht und stabilisiert werden, d.h. viele zehntausend Moden des Resonators müssen simultan und phasenrichtig schwingen. Da eine Phasenkopplung der Lasermoden stattfindet, wird dieses Prinzip Modelocking genannt. Modelocking kann durch optische Modulatoren (z. B. einer Pockels-Zelle) im Laserresonator stattfinden; dabei handelt es sich um aktives Modelocking. In dem verwendeten Oszillator wird jedoch passives Modelocking durch den Kerr-Effekt genutzt:

Ein Impuls hoher Intensität wird auf Grund des nichtlinearen, intensitätsabhängigen Brechungsindex

$$n(I) = n_0(\omega) + n_2(\omega)I \quad (2.1)$$

und der gaußförmigen Intensitätsverteilung im Innern des Ti:Sa-Kristalls fokussiert. Der im Brechungsindex entstehende Gradient wird auch Kerr-Linse genannt. Da die cw-Mode nicht die Intensität besitzt, den Kerr-Linsen-Effekt zu induzieren, besteht nun die Möglichkeit, die cw-Mode zugunsten der modengekoppelten zu unterdrücken. Eine Möglichkeit, die im Micra genutzt wird, ist das Einbringen einer Blende in den Resonator (Hard-Aperture-Modelocking). Dabei wird ausgenutzt, dass die Moden mit höherer Intensität stärker fokussiert werden als die mit kleiner. Die Blende lässt demnach nur die modengekoppelten Pulse hoher Intensität durch. Wie die meisten Kerr-Linsen-modengekoppelten Laserresonatoren ist auch der Micra nicht selbst startend, d.h. nach dem Einschalten läuft er im cw-Betrieb. Das Modelocking wird durch eine äußere Störung des Systems gestartet. Dafür wird im Automodelocking-Betrieb des Micras durch Bewegen eines Resonator-endspiegels kurzzeitig die Länge des Laserresonators geändert, wodurch alle longitudinalen Moden resonant angeregt werden und sich instantan eine Kerr-Linse ausbildet. Der Micra verfügt neben dem Auto-Modelocking auch über eine Power-Track-Funktion; das bedeutet, dass die zwei Spiegel, die den Pumpstrahl des Verdis in den Oszillator lenken, piezo-gesteuert sind und somit immer auf maximale Ausgangsleistung nach dem Oszillator geregelt wird. In Abbildung 2.4 a) ist ein Spektrum der Laserpulse des Micras zu sehen. Es sind eine Zentralwellenlänge von 805 nm und eine Bandbreite von 30 nm aus dem Gauß-Fit (schwarze, gestrichelte Linie) abzulesen.

2.4.2 Verstärker

Die Laserpulse, die der Ti:Saphir-Oszillator liefert, werden als Seed-Pulse für ein Verstärkersystem genutzt. Das Ziel dabei ist es, verstärkte Laserpulse mit einer um ein Vielfaches größeren Intensität zu gewinnen. Das Lasermedium des Verstärkers ist ebenfalls ein Ti:Sa-Kristall, der durch einen starken externen Pumplaser (Evolution) eine hohe Besetzungsinversion erhält. Der Ti:Saphir-Oszillator Micra wird als Seed-Laser für den Verstärkungsprozess verwendet. Diese Art der Verstärkung wird als CPA (Chirped Pulse Amplification) bezeichnet [120]. Vor der Verstärkung werden die Seedpulse in einem Stretcheraufbau gestreckt, um Materialbeschädigung zu verhindern. Die zeitlich kurzen Pulse mit einer großen spektralen Breite erhalten im Stretcher einen großen spektralen Chirp (zeitliche Änderung der Frequenz). Die zeitliche Separation der einzelnen Pulsfrequenzen wird durch einen Aufbau mit

dispersiven Elementen (Prismen oder im vorliegendem Fall Gitter) erreicht. Der Puls wird dabei auf eine Pulslänge von einigen 10 bis 100 ps gestreckt und die Spitzenintensität dabei reduziert. In einem regenerativen Verstärker, wie dem Legend, werden die Pulse innerhalb eines Resonators verstärkt. Der Puls verbleibt in der Kavität für mehrere Durchläufe, bis die maximale Verstärkung durch den Kristall erreicht ist und die Verluste innerhalb der Kavität zum Tragen kommen. Der maximal verstärkte Puls wird durch eine Pockelszelle und einen Polarisator aus dem Resonator ausgekoppelt. Eine Pockelszelle besteht aus einem doppelbrechenden Kristall, der durch eine angelegte Hochspannung die Polarisation des durchtretenden Laserfeldes ändern kann, d.h. er verhält sich wie ein variabler Polarisator. Trifft der Laserpuls auf die Pockelszelle, so wirkt diese zunächst wie eine $\lambda/4$ -Platte und kann auf die Funktionsweise einer $\lambda/2$ -Platte durch Anlegen einer Hochspannung umgeschaltet werden, sodass der Puls den Resonator verlassen kann. Nach der Verstärkung durchläuft der Puls einen Kompressor, einen Dispersionsaufbau (Gitter) mit einer dem Stretcher entgegengesetzten Gruppengeschwindigkeitsdispersion. Hier werden die Laserpulse wieder zu f_s -Pulsen komprimiert. Zusätzlich kompensiert der Kompressor die Dispersion des Verstärkers. In Abbildung 2.4 b) ist ein Spektrum der verstärkten Laserstrahlung zu sehen. Die Repetitionsrate wurde von 80 MHz auf 5 kHz und die Leistung von 500 mW auf 2.3 W geändert. Es sind eine Zentralwellenlänge von 803 nm und eine Bandbreite von 20 nm aus dem Gauß-Fit (schwarze, gestrichelte Linie) abzulesen.

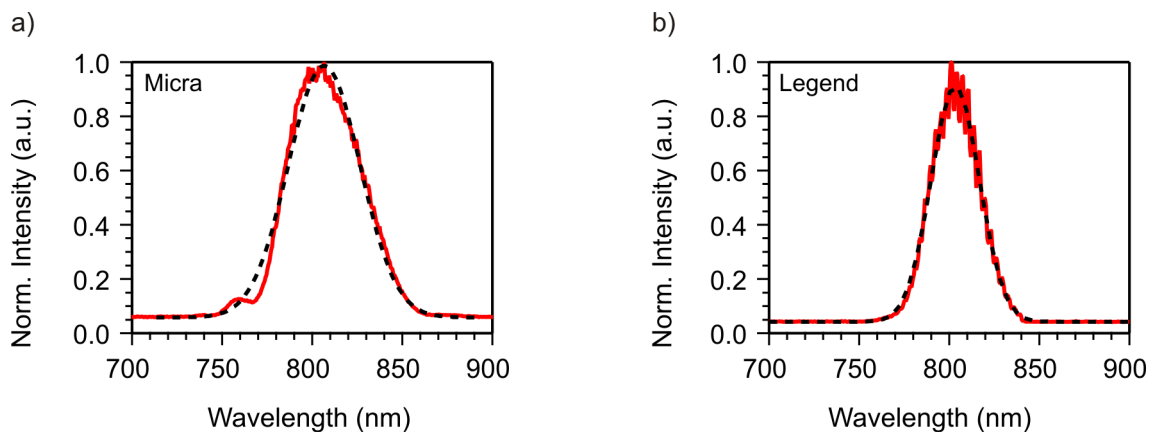


Abbildung 2.4: Gemessene Spektren

a) Ti:Saphir-Oszillator (Micra) im Modelocking mit einer Zentralwellenlänge von 805 nm. Es ist eine Bandbreite von 30 nm aus dem Gauß-Fit (schwarze, gestrichelte Linie) abzulesen. Die Repetitionsrate beträgt 80 MHz, die Pulsdauer liegt in etwa bei 45 fs und es wird eine Leistung von 500 mW erreicht.

b) Regeneratives Verstärker-System (Legend) mit einer Ausgangsleistung von 2.3 W, einer Repetitionsrate von 5 kHz und einer Pulsdauer von etwa 100 fs. Es liegen Zentralwellenlänge von 803 nm und eine Bandbreite von 20 nm (Gauß-Fit, schwarze, gestrichelte Linie) vor.

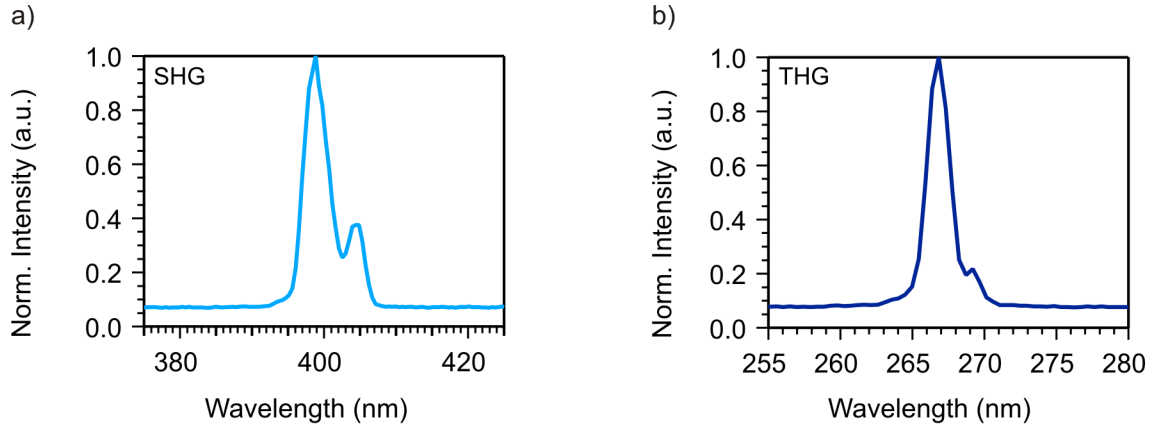


Abbildung 2.5: Gemessene Spektren für a) die erzeugte zweite Harmonische (SHG) und b) dritte Harmonische (THG). Die Wellenlänge der Laserpulse wird beim Durchgang durch ein bzw. zwei doppelbrechende Kristalle von 800 nm auf 400 nm bzw. 266 nm geändert.

2.4.3 Erzeugung der zweiten und dritten Harmonischen

Zur Erzeugung der kurzen Elektronenpulse werden die vom Verstärker gelieferten Laserpulse mit $\lambda = 800 \text{ nm}$ mit einem nichtlinearen Kristall aus Beta-Barium-Borat (BBO) frequenzverdoppelt und verdreifacht [28]. Dabei wird ausgenutzt, dass das fs-Laserlicht eine hohe Intensität in sehr kurzer Zeit besitzt und dadurch eine große Feldstärke. Die Polarisations-Terme höherer Ordnung, die in der linearen Optik sonst vernachlässigt werden können, spielen nun eine Rolle:

$$\vec{P} = \epsilon_0 \sum_n \chi^{(n)} \vec{E}^n, \quad (2.2)$$

wobei P die Polarisation, E das elektrische Feld und $\chi^{(n)}$ die dielektrische Suszeptibilität beschreiben. Im Falle der Frequenzverdopplung ist der Term zweiter Ordnung zu betrachten. Wird für $E(t) = E_0 \sin(\omega t)$ eingesetzt, so ergibt sich:

$$\left| \vec{P}^{(2)} \right| = \epsilon_0 \chi^{(2)} E^2 = \epsilon_0 \chi^{(2)} E_0^2 \sin^2(\omega t) = \frac{\epsilon_0 \chi^{(2)} E_0^2}{2} - \frac{\epsilon_0 \chi^{(2)} E_0^2}{2} \cos(2\omega t). \quad (2.3)$$

Wie zu erkennen ist, beschreibt der letzte Term Strahlung mit der Frequenz 2ω , es kommt also zur Frequenzverdopplung (SHG). Damit die SHG-Strahlung mit maximaler Intensität abgestrahlt werden kann, müssen die Lichtwellen mit ω und 2ω phasengleich den Kristall durchqueren. Das gilt, wenn die Brechzahlen n die Bedingung $n(\omega) = n(2\omega)$ in Ausbreitungsrichtung erfüllen (Phasenanpassung). Diese Phasenanpassung wird nur mit optisch doppelbrechenden Materialien erreicht, d.h. Materialien, die in unterschiedlichen Kristallrichtungen unterschiedliche Brechzahlen besitzen. BBO ist sowohl doppelbrechend als auch nichtlinear ($\chi^{(2)} > 0$); zusätzlich besitzt es eine hohe Zerstörschwelle und ist über weite Bereiche transparent. Es ist somit als Material für die SHG geeignet. Für die SHG wird ein BBO mit einer Dicke von 0.3 mm und einer Typ I-Phasenanpassung verwendet. Das bedeutet, dass die Phasengeschwindigkeiten der Grundwelle (p-polarisiert) und der zweiten Harmonischen (s-polarisiert)

gleich sind. In einem zweiten BBO mit derselben Dicke aber einer Typ II-Phasenanpassung, wird aus den p-polarisierten 800 nm und den s-polarisierten 400 nm die Summenfrequenz erzeugt (SFG):

$$\hbar\omega_1 + \hbar\omega_2 = \hbar\omega_3 \quad (2.4)$$

Es wird neben den eingestrahlten Wellenlängen Licht der Wellenlänge $\lambda = 266 \text{ nm}$ in s-Polarisation abgestrahlt. In Abbildung 2.5 sind die Spektren für 400 nm (rechts) und 266 nm (links) dargestellt.

2.5 Die ps-Elektronenkanone

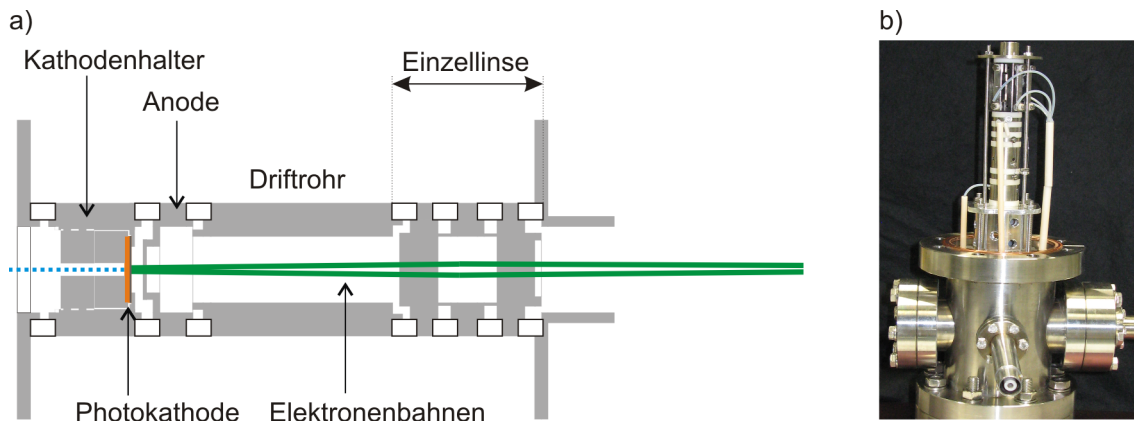


Abbildung 2.6: a) Schematischer Aufbau der Elektronenkanone: Auf die Gold-Photokathode (orange) trifft der fs-Laserpuls (blaue, gestrichelte Linie) und löst Photoelektronen aus. Die Elektronen werden zur Anode hin beschleunigt. Der Weg der Elektronen durch die Kanone ist mit grünen Linien markiert. In b) ist ein Foto der Elektronenkanone zu sehen. Die Ablenkplatten im obersten Bereich sind in den hier vorgestellten Experimenten nicht vorhanden. Foto freundlicherweise von Anja Hanisch-Blicharski überlassen.

In der verwendeten Elektronenkanone werden kurze Elektronenpulse über Photoemission an einem dünnen Metallfilm hergestellt [1]. Im Experiment wird eine dünne Goldkathode benutzt. Sie wird auf der Rückseite mit Licht beleuchtet, wodurch mittels äußerem photoelektrischem Effekt Elektronen aus der Goldschicht ausgelöst werden. Als Beleuchtungsquellen stehen eine Quecksilberdampflampe für statische Experimente oder fs-Laserpulse (siehe Abschnitt 2.4) für zeitaufgelöste Experimente zur Verfügung. Diese ausgelösten Photoelektronen werden beschleunigt und mit Hilfe einer Einzellinse fokussiert. In Abbildung 2.6 ist der Weg der Elektronen durch die Elektronenkanone schematisch aufgezeigt [57]. Details zum Aufbau der Kanone (Schema siehe Abbildung 2.6 a), Foto in Abbildung b), sind in der Doktorarbeit von Andreas Janzen [56] und in der Literatur [57] zu finden.

Die Photoelektronen besitzen nach der Photoemission eine Energieverteilung ΔE , die von der Energie der Photonen $\hbar\omega$ und der Austrittsarbeit des Metalls Φ abhängt. Im Fall der verwendeten Kathoden aus 10 nm dünnen Goldfilmen und einer Wellenlänge von 266 nm ergibt das eine Energieverteilung $\Delta E < 100 \text{ meV}$ [56, 58]. Die Dauer des Elektronenpulses beim Erreichen der Probe wird durch diese Energieverteilung beeinflusst, die Elektronen „laufen“ auseinander (Vakuumdispersion). Zusätzlich

treten Raumladungseffekte auf, das heißt, die Elektronen stoßen sich durch Coulomb-Wechselwirkung untereinander ab.

Ein Modell zur Beschreibung dieser Effekte wurde in [99] vorgestellt und durch Brad Siwick [113] verbessert. Für die verwendete Elektronenkanone wurden Berechnungen zur Dauer des Elektronenpulses von Andreas Janzen [56] durchgeführt, der das TR-RHEED-Experiment im Rahmen seiner Doktorarbeit aufgebaut hat. Unter der Annahme einer Laserpulslänge von 45 fs ergibt sich durch die Vakuumdispersion eine Dauer von $\Delta t_{VD} = 350$ fs. Durch die Raumladungseffekte und durch das Durchlaufen einer Einzellinse zur Fokussierung auf den Detektor kommen größere Beiträge zur Elektronenpulsdauer hinzu, sodass sich eine Gesamtdauer von $\Delta t \approx 3$ ps ergibt.

An dieser Stelle wird deutlich, warum es sich um ein zeitaufgelöstes RHEED- und nicht LEED-Experiment handelt: Die im LEED verwendeten niederenergetischen Elektronen haben eine geringe Geschwindigkeit und somit eine längere Laufzeit von der Kanone bis zu dem Detektor (> 10 ns im Vergleich zu 2 ns bei 7 keV). Die Vakuumdispersion ist in diesem Fall wesentlich stärker. Zusätzlich treten vermehrt Raumladungseffekte auf, und der Puls wird noch mal deutlich verlängert. Nach 10 cm Wegstrecke hätte ein Elektronenpuls mit 10 eV Energie bereits eine Pulslänge von > 200 ps. Um ein TR-LEED-Experiment mit ps-Zeitauflösung durchführen zu können, muss demnach eine Alternative zum klassischen LEED-Aufbau gesucht werden. Eine Möglichkeit besteht darin, die Elektronen wie in einem LEEM (Low Energy Electron Microscope) erst direkt vor der Probe auf die geringen Energien abzubremesen. Dieser Aufbau ist jedoch deutlich aufwendiger.

Die begrenzenden Faktoren der experimentellen Zeitauflösung sind im TR-RHEED jedoch nicht die Vakuumdispersion und Raumladungseffekte, sondern das „Velocity Mismatch“ (vgl. Abschnitt 2.7).

2.6 Der Pump-Probe-Aufbau

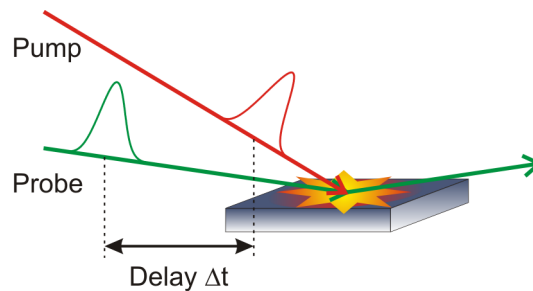


Abbildung 2.7: Prinzip eines Pump-Probe-Experiments: Die Probenoberfläche wird von einem Pump-Puls (rot) angeregt und nach einer Verzögerungszeit Δt mit einem Probe-Puls (grün) abgefragt.

Zur Durchführung von zeitaufgelösten Messungen wird im TR-RHEED ein sogenannter Pump-Probe-Aufbau verwendet. Das Pump-Probe-Verfahren funktioniert allgemein so, dass eine Probe z. B. durch einen Laserpuls angeregt („gepumpt“) und nach einer definierten Zeit Δt der Zustand der Probe abgefragt („geprobt“) wird, siehe Abbildung 2.7. Im Fall des TR-RHEED bedeutet das, dass die Probe durch einen 800 nm Laserpuls angeregt und mit einem kurzen Elektronenpuls um eine Zeit Δt später ein Beugungsbild aufgezeichnet wird. Um den Zeitabstand zwischen Pump und Probe genau bestimmen zu können, werden die kurzen Elektronenpulse mit demselben Laser erzeugt, wie die Probe angeregt wird. Im experimentellen Aufbau, siehe Abbildung 2.8, wird das so verwirklicht, dass der vom Verstärkersystem kommende Laserstrahl mit $\lambda = 800 \text{ nm}$ und $E = 1.55 \text{ eV}$ mit einem 80/20–Strahlteiler aufgeteilt wird. Der durchgehende, intensivere Teil wird als Pumpstrahl auf die Probe gelenkt. Dafür wird der Strahldurchmesser mit einem Teleskop auf $1/4$ verkleinert, die Höhe des Strahls mit einem Periskop verändert und mit einem $\lambda/2$ –Plättchen und einem Dünnschichtpolarisator, der im Brewster-Winkel getroffen wird, die Anregungsfluenz eingestellt. Der weniger intensive, am Strahlteiler reflektierte Teil des Laserstrahls durchläuft eine Delayline, um einen definierten Weg- und somit Laufzeitunterschied Δt zum Pumpstrahl herzustellen. Danach werden der Laserstrahl mit einem Teleskop auf $1/8$ verkleinert und die Strahlhöhe mit einem Periskop erniedrigt. In einem BBO wird der Laserstrahl zunächst frequenzverdoppelt und danach in einem zweiten BBO frequenzverdreifacht (siehe Abschnitt 2.4.3), sodass ein Laserstrahl mit $\lambda = 266 \text{ nm}$ und $E = 4 \text{ eV}$ vorliegt. Dieser Strahl erzeugt nun mittels Photoemission in einer Goldkathode kurze Elektronenpulse (siehe Abschnitt 2.5), die auf 7 keV beschleunigt werden und die Probe unter einem Winkel von 5° treffen. Vor den BBOs befindet sich ein $\lambda/2$ –Plättchen, mit dem die Effektivität des SHG- und SFG-Prozesses und somit die Anzahl der Photoelektronen variiert werden können. Die an der Probe reflektierten Elektronen werden mit einer Multichannelplate (MCP) detektiert und verstärkt. Das Bild, das auf dem hinter dem MCP liegenden Phosphorschirm erscheint, wird mit einer zur Rauschminderung gekühlten CCD-Kamera aufgezeichnet. Es wird eine Sequenz von Beugungsbildern in Abhängigkeit der „Delayzeit“ Δt zwischen Pump- und Probepuls aufgezeichnet.

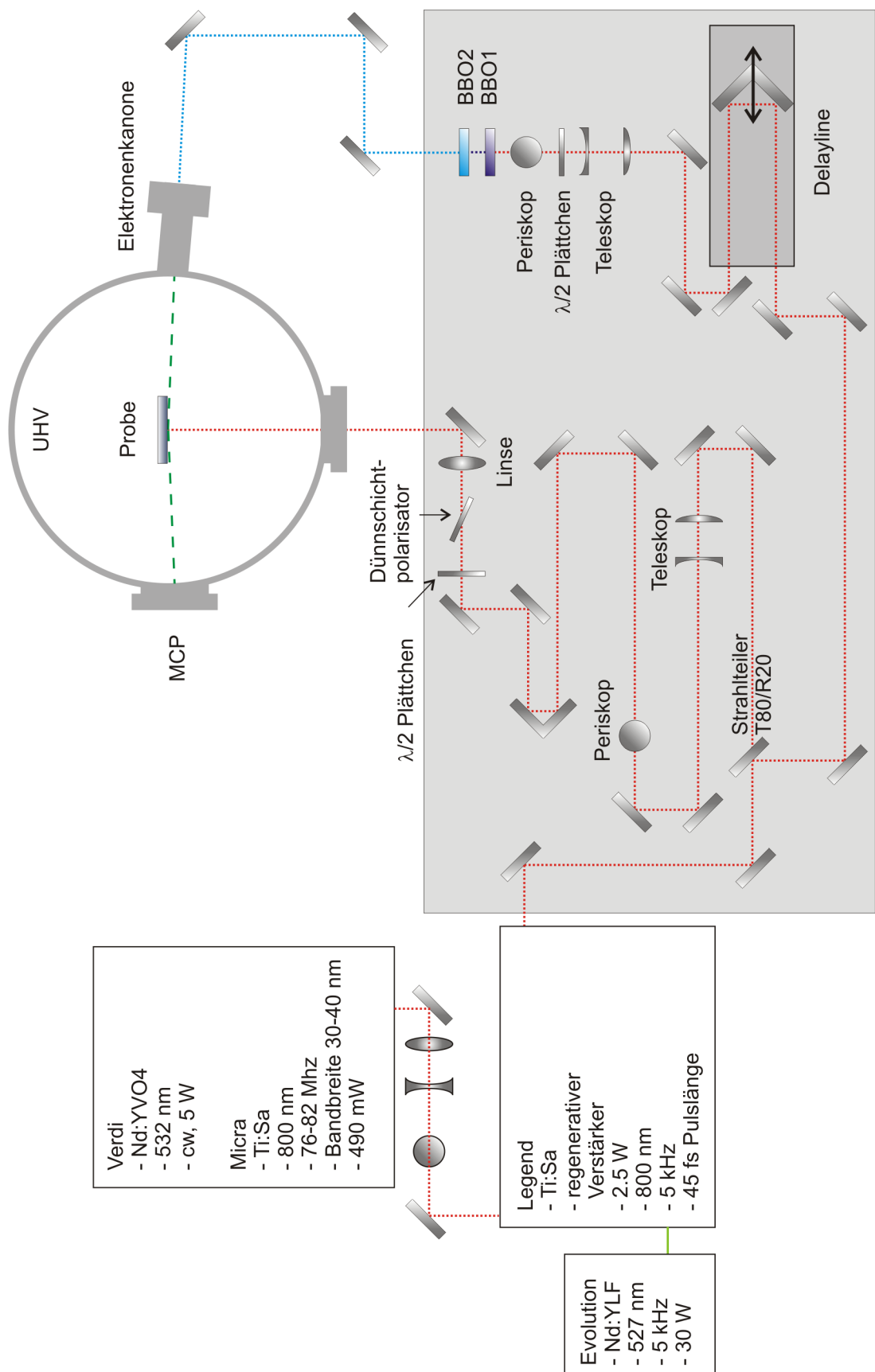


Abbildung 2.8: Schema des Optik-Aufbaus mit dem verwendeten Lasersystem und der UHV-Apparatur.

2.7 Zeitauflösung in TR-RHEED: Velocity Mismatch

Die RHEED-Geometrie ermöglicht überhaupt erst die zeitaufgelöste Untersuchung von Oberflächendynamiken; auf der anderen Seite limitiert sie aber die mögliche Zeitauflösung in den Experimenten:

Der Pump-Puls trifft senkrecht auf die Probenoberfläche, der Probepuls unter einem Einfallswinkel von 5° . Dies ist in Abbildung 2.9 dargestellt. Das bedeutet, dass der Pump-Strahl die Probenoberfläche überall simultan anregt. Durch den streifenden Einfallswinkel benötigen die Elektronen jedoch eine gewisse Laufzeit von der linken zur rechten Seite der Probe. Zusätzlich sind die Elektronen mit einer Energie von 7 keV mit einer Geschwindigkeit von $c/6$ deutlich langsamer als die Photonen des Pumpulses. Bei einer Probenbreite von 2 mm, wie sie in den meisten Experimenten genutzt wird, bedeutet dies eine Laufzeit von 40 ps für die Elektronen. Die aufgezeichneten Beugungsbilder sind eine Mittelung über diese 40 ps. Dieser Effekt wird Velocity Mismatch genannt und die nicht relativistische Formel dafür lautet:

$$t_{VM} = \sqrt{\frac{m_e}{2}} \frac{d \cos \alpha}{\sqrt{E}}. \quad (2.5)$$

Dabei ist E die Energie der Elektronen, m_e ihre Masse und α ihr Einfallswinkel. d ist die Breite der Probe. In Abbildung 2.10 a) ist t_{VM} pro mm Probenbreite gegen die Energie der Elektronen aufgetragen. Ein Erhöhen der Elektronenenergie auf 30 keV hätte lediglich eine Verbesserung auf 9.7 ps zur Folge. Die Zeitauflösung der TR-RHEED Experimente wird folglich nicht in erster Linie durch Raumladungseffekte o.ä. in der Elektronenkanone (vgl. Kapitel 2.5) begrenzt, sondern durch die für die Oberflächenempfindlichkeit notwendige Beugungsgeometrie.

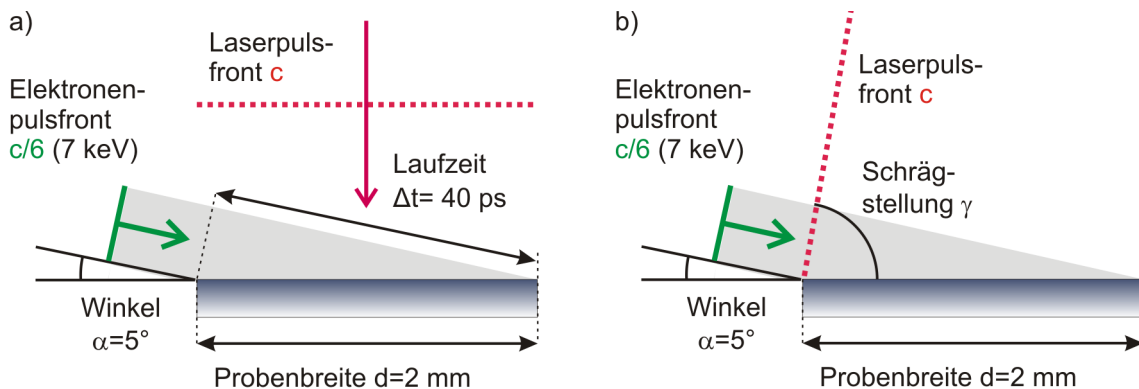


Abbildung 2.9: Velocity Mismatch: a) Der Pumpstrahl regt durch senkrechttes Auftreffen gleichzeitig die ganze Probe an. In der RHEED-Geometrie beträgt der Einfallswinkel der Elektronen 5° . Die ersten Elektronen erreichen die Probenoberfläche 40 ps vor den letzten, bei einer Probenbreite von 2 mm. Dieser Zeitunterschied wird Velocity Mismatch genannt. b) Durch eine Neigung der Pumpplaser-Pulsfront um den Winkel γ wird die Probe an jeder Stelle zur selben Zeit angeregt und abgefragt.

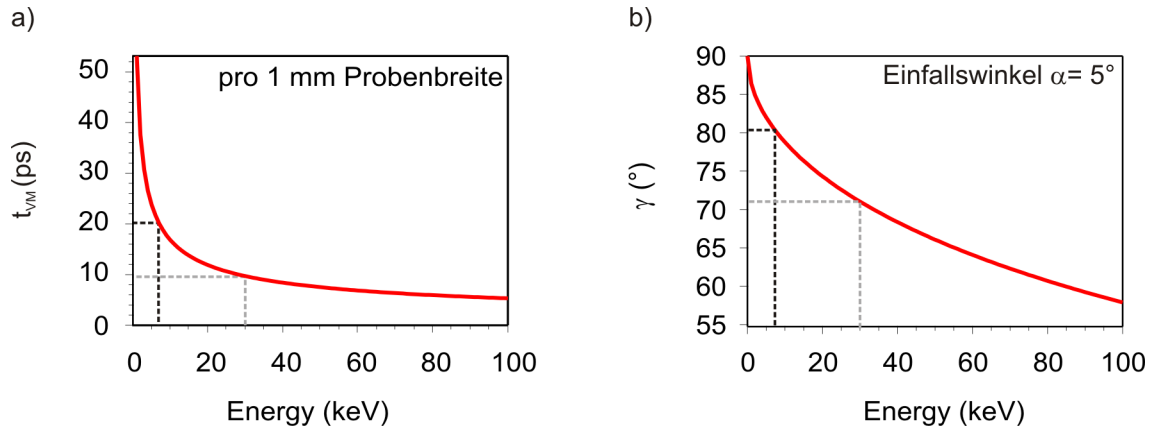


Abbildung 2.10: In a) ist das Velocity Mismatch t_{VM} nach Formel 2.5 pro mm Probenbreite gegen die Energie der Elektronen aufgetragen. Gestrichelt sind die Werte für 7 keV (schwarz) und 30 keV (grau) markiert.

b) Schrägstellung der Pumplaser-Pulsfront nach Formel 2.6 für einen Einfallswinkel von 5° . In gestrichelt sind die Werte für 7 keV (schwarz) und 30 keV (grau) eingetragen.

Die einfachste Möglichkeit zur Verbesserung der Zeitauflösung ist, nur einen relativ kleinen Teil der Probe zu nutzen. Indem die Probe aus dem Elektronenstrahl gefahren wird, trägt nur der Probenrand zum Beugungsbild bei. Mit diesem Trick wurde eine Zeitauflösung von 10 ps beobachtet [39]. Dieses Verfahren geht aber mit einem starken Beugungsintensitätsverlust einher und kann daher nicht bei jedem Materialsystem und nur bis zu einem gewissen Maße angewendet werden.

Die elegantere Lösung ist eine sogenannte Schrägstellung der Pulsfronten des Pumplasers [6,76], die in Abbildung 2.9 b) skizziert ist. Dadurch wird die Probe an jedem Punkt gleichzeitig angeregt und abgefragt. Da Elektronen wesentlich langsamer sind als das Laserlicht, ist bei einer Elektronenenergie von 30 keV und einem Einfallswinkel von 5° eine Schrägstellung der Laser-Pulsfront von fast 70° nötig. Bei einer Elektronenenergie von 7 keV wäre sogar eine Schrägstellung von $> 80^\circ$ notwendig, siehe Abbildung 2.9 b). Die Formel für den Schrägstellungswinkel γ lautet [76]:

$$\tan \gamma = \sqrt{\frac{m_e}{2}} \frac{c \cos \alpha}{\sqrt{E}}, \quad (2.6)$$

mit der Lichtgeschwindigkeit c . Die Abhängigkeit von γ gegen die Elektronenenergie ist in Abbildung 2.10 b) dargestellt.

3 Untersuchte Materialsysteme

In diesem Kapitel werden die untersuchten Materialsysteme vorgestellt. Da Silizium als Substrat verwendet wurde, folgt eine kurze Beschreibung der Oberflächenstrukturen der beiden verwendeten Substrat-Oberflächen. Die Si(001)-Fläche weist einen Ordnungs-Unordnungs-Phasenübergang von $c(4 \times 2)$ zur (2×1) -Rekonstruktion auf, der hier ebenfalls vorgestellt wird.

Als Adsorbatsysteme wurden Bismuth, Blei, Silber und Indium verwendet. Für diese Materialien werden allgemeine Eigenschaften, Details zur Adsorption auf Silizium und mögliche Rekonstruktionen angegeben. Darüber hinaus wird für Blei und Indium der aktuelle Stand der Literatur für die Systeme auf Si(111)-Substraten vorgestellt.

3.1 Silizium

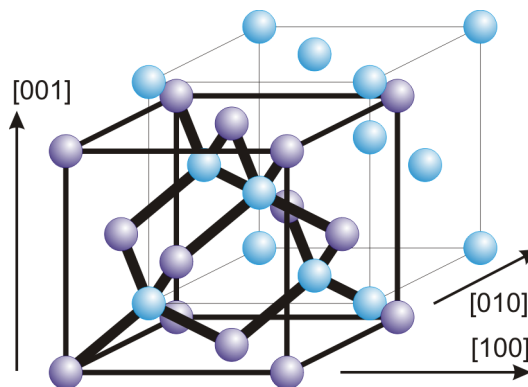


Abbildung 3.1: Silizium kristallisiert in der Diamantstruktur. Dabei handelt es sich um ein flächenzentriertes kubisches Gitter mit einer zweiatomigen Basis, in der das zweite Atom (hellblau) um $1/4$ Raumdiagonale verschoben ist.

Silizium, auch Si, ist ein Element der vierten Hauptgruppe des Periodensystems und bildet daher in Verbindungen vier sp^3 -Hybridisierungen. Daraus leitet sich ab, dass Silizium im kristallinen Zustand ein Diamantgitter, dargestellt in Abbildung 3.1, bildet. Das Diamantgitter ist ein flächenzentriertes kubisches Gitter (fcc) mit einer zweiatomigen Basis. Das bedeutet, dass an jedem Gitterpunkt eine Einheit aus zwei Atomen sitzt. In diesem Fall sind die beiden Atome um $1/4$ Raumdiagonale verschoben. Jedes Atom des einen Untergitters (blau) hat vier nächste Nachbarn im zweiten Untergitter (hellblau). Die vier Valenzelektronen hybridisieren in der sp^3 -Struktur mit einer Bindungslänge von 2.35\AA , der Bindungswinkel beträgt 109.47° . Bei Raumtemperatur besitzt die Einheitszelle der Diamantstruktur eine Größe von 5.43\AA . Je nachdem, in welcher Richtung in Bezug zum Kristallgitter ein

Siliziumkristall geschnitten wird, ergeben sich unterschiedliche Oberflächen. Beim Brechen des Volumenkristalls werden Bindungen zerstört; diese ungesättigten Bindungen werden als „dangling bonds“ bezeichnet. Zur Minimierung der Oberflächenenergie verschieben sich die dangling bonds und bilden neue Bindungen. In den nächsten Abschnitten werden die Si (001)- und Si (111)-Flächen mit ihren daraus resultierenden Oberflächenrekonstruktionen vorgestellt.

Silizium ist ein Halbleiter mit einer direkten Bandlücke von 3.4 eV, die indirekte Bandlücke ist bei 0 K 1.17 eV groß [67, 73]. Die Eindringtiefe für die im Experiment verwendeten Photonen mit einer Energie von 1.55 eV beträgt 12.7 μm [3]. Das bedeutet, dass Silizium nahezu transparent für Laserlicht der Wellenlänge 800 nm ist. Dadurch wird das Substrat in den Experimenten nur minimal direkt durch den Pumpstrahl angeregt bzw. erwärmt. Dieser geringe Beitrag wird auf Grund der hohen Wärmeleitfähigkeit von Silizium von 1000 W/(Km) sofort abtransportiert. Daraus folgt, dass die Substrattemperatur als konstant angenommen werden kann [3, 69, 73]. Weitere Materialkonstanten für Silizium sind in Tabelle 3.1 aufgeführt.

Die Phononen-Dispersionsrelation ist für Silizium in Abbildung 3.2 nach [72] mit Daten aus [88, 119] abgebildet. Es sind verschiedene akustische Phononenzweige dargestellt, deren Maxima bei etwa 4 THz und bei ca. 12 THz liegen. Dies entspricht Energien von 17 meV bzw. 50 meV. Darüber liegen optische Phononenzweige.

In Abbildung 3.3 ist die normierte phononische Zustandsdichte (DOS = density of states) von Silizium dargestellt. Die Debye-Näherung der Zustandsdichte (hellblau-gestrichelt) ist zusammen mit der berechneten Zustandsdichte (blaue, durchgezogene Linie) aufgetragen. Die Rechnung wurde von Ralf Meyer durchgeführt; Details dazu sind in der Arbeit von Anja Hanisch-Blicharski zu finden [39]. Bei der Debye-Näherung steigt die Zustandsdichte quadratisch mit der Energie an bis zu einer Energie $E = \hbar\omega_D$, die für Silizium bei etwa 60 meV liegt. Die berechnete Zustandsdichte weist bei 75 meV ein Maximum auf. Bei etwa 50 meV liegt ein weiteres Maximum.

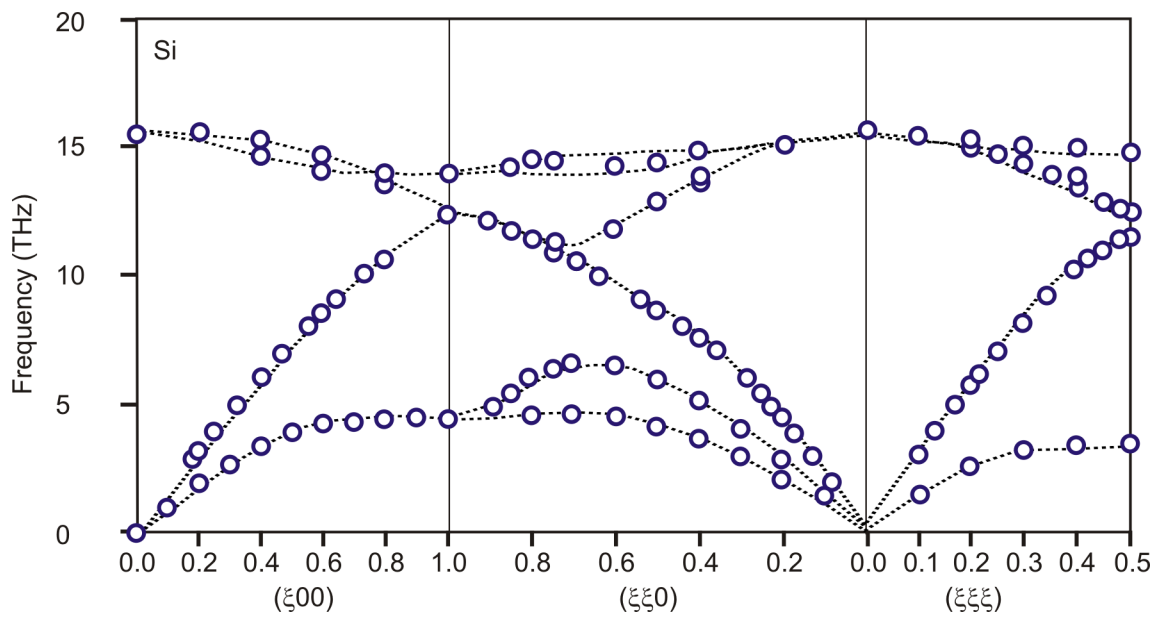


Abbildung 3.2: Phononen-Dispersionsrelation für Silizium nach [72] mit Daten aus [88, 119]: Es sind verschiedene akustische Phononenzweige zu erkennen mit Maxima bei etwa $4\text{ THz} \hat{=} 17\text{ meV}$ und bei ca. $12\text{ THz} \hat{=} 50\text{ meV}$.

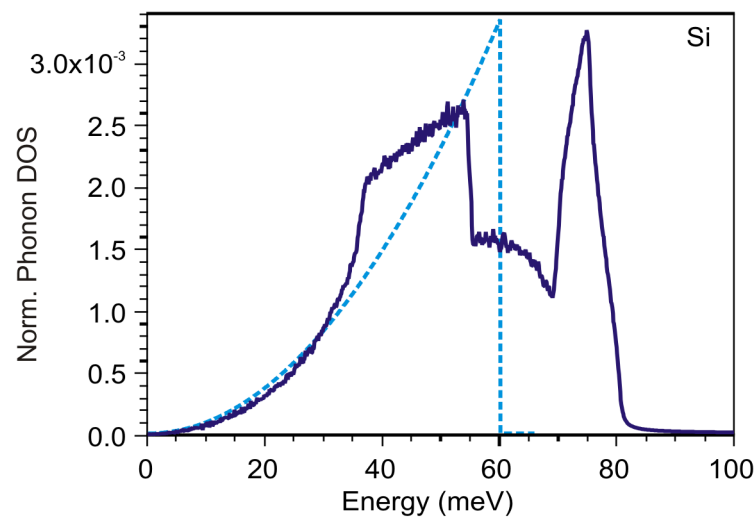


Abbildung 3.3: Normierte phononische Zustandsdichte von Silizium: Die Debye-Näherung (hellblau-gestrichelt) wird mit der berechneten Zustandsdichte (blaue, durchgezogene Linie) verglichen. Die Rechnung wurde von Ralf Meyer durchgeführt [39]. In der Debye-Näherung hängt die Zustandsdichte quadratisch von der Energie ab bis zu $E = \hbar\omega_D \approx 60\text{ meV}$. Die berechnete Zustandsdichte weist bei 50 meV und 75 meV Maxima auf und schneidet bei ca. 80 meV ab.

Materialgröße	Formel	Wert
Struktur		Diamantgitter
Gitterkonstante	a_0	5.43 Å
Atomabstand	$a_{NN} = \frac{\sqrt{3}}{4}a_0$	2.35 Å
Reihenabstand in der (111)Ebene	$d_{111} = \sqrt{\frac{3}{8}}a_0$	3.33 Å
Stufenhöhe (BL) der (111)	$h_{111}^{BL} = \sqrt{\frac{1}{3}}a_0$	3.14 Å
Reihenabstand in der (001)Ebene	$d_{001} = \sqrt{\frac{1}{2}}a_0$	3.84 Å
Dimerabstand	$2d_{001} = \sqrt{\frac{1}{2}}a_0$	7.68 Å
Stufenhöhe (ML) der (001)	$h_{001} = \frac{1}{4}a_0$	1.36 Å
Atomgewicht		28.09 u
Dichte	ρ	2328 $\frac{kg}{m^3}$
spezifische Wärmekapazität	c	702 $\frac{J}{kgK}$
Wärmeleitfähigkeit bei 80 K	κ	1000 $\frac{W}{Km}$
Volumen Debye Temperatur	Θ_D	648 K
Schallgeschwindigkeit transversal bei 298 K	v_t	5845 $\frac{m}{s}$
Schallgeschwindigkeit longitudinal bei 298 K	v_l	8433 $\frac{m}{s}$
Absorptionslänge für Licht mit $\lambda = 800$ nm	α^{-1}	12732 nm
Reflektivität für Licht mit $\lambda = 800$ nm	r	0.33

Tabelle 3.1: Materialkonstanten für Silizium [73]

3.1.1 Si(001)

Die Si(001)-Fläche ergibt sich durch Schnitt senkrecht zur [001]-Richtung des Kristalls (siehe Abbildung 3.1). Die entstehende Oberfläche weist demnach eine quadratische Anordnung von Si-Atomen auf. In der sogenannten „truncated bulk“ Struktur in Abbildung 3.4 a) gehen die ungesättigten Bindungen (dangling bonds) keine neue Bindung ein, und es liegt eine (1×1) Rekonstruktion vor. Zur Verringerung der Oberflächenenergie bewegen sich die dangling bonds an zwei benachbarten Atomen aufeinander zu und bilden eine Dimerbindung. Es entsteht eine (2×1) Rekonstruktion [26, 108, 116], die in Abbildung 3.4 b) schematisch dargestellt ist. Zusätzlich tritt auf der Oberfläche auch die um 90° gedrehte (1×2) -Rekonstruktion auf, deren Dimerbindungen jeweils um 90° gedreht sind. Die Dimere können sich je nach Präparation auch nicht symmetrisch anordnen; es bilden sich „gebuckelte“ Dimere wie in Abbildung 3.4 c). Mit der nicht symmetrischen Anordnung können weitere Strukturen erklärt werden. Neben der (2×1) Rekonstruktion ist auf der Si(001)-Fläche auch die $c(4 \times 2)$ Rekonstruktion bei Temperaturen unterhalb von 200 K zu finden [32, 123, 137]. Auf diesen Ordnungs-Unordnungs-Phasenübergang wird im folgenden Unterabschnitt genauer eingegangen. LEED- und RHEED-Bilder für die beiden Rekonstruktionen sind in Abbildung 3.5 zu finden. Die Materialdaten für Si(001) sind in Tabelle 3.1 eingetragen.

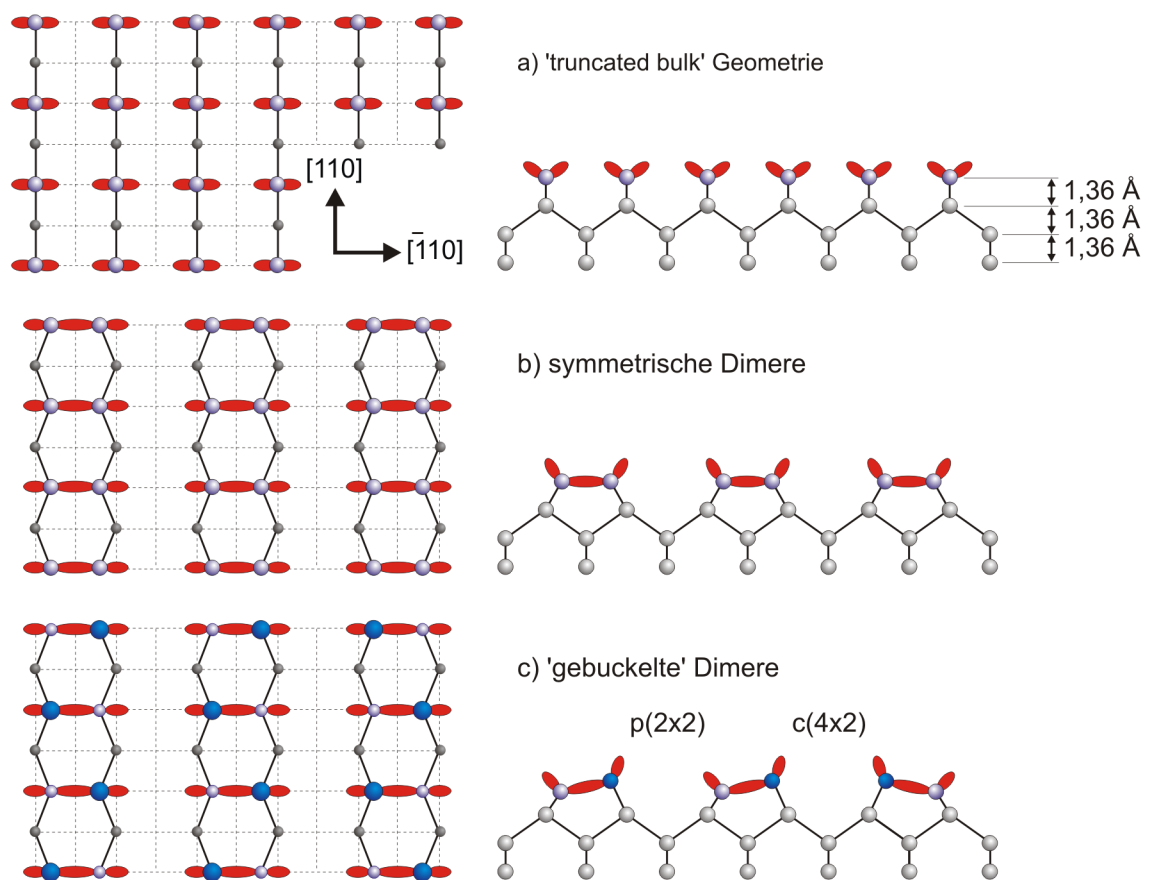


Abbildung 3.4: Strukturmodelle für die Rekonstruktionen der reinen Si(001)-Oberfläche. a) Truncated bulk Geometrie mit zwei ungesättigten Bindungen, b) relaxierte Oberfläche mit symmetrischen Dimerbindungen und c) gebuckelte Dimere (links $p(2 \times 2)$ und rechts $c(4 \times 2)$).

3.1.1.1 Phasenübergang Si(001) $c(4 \times 2) - p(2 \times 1)$

Einer der bekanntesten Oberflächen-Phasenübergänge ist der $c(4 \times 2) - p(2 \times 1)$ -Übergang der Si(001)-Oberfläche. Murata et al. [123] haben 1987 in LEED-Experimenten das erste Mal diesen Phasenübergang beobachtet. Die Übergangstemperatur beträgt 200 K . In Abbildung 3.5 a) ist ein schematisches LEED-Bild für die $c(4 \times 2)$ -Fläche dargestellt. Das gemessene LEED-Bild wurde bei 90 K aufgenommen. Im Vergleich zu dem LEED-Bild der (2×1) -Fläche in e) sind die zusätzlichen Reflexe deutlich zu erkennen. Auch in den RHEED-Bildern c) und f) ist der zusätzliche Laue-Ring im Falle der $c(4 \times 2)$ sichtbar. Die Beugungsbilder für die (2×1) -Phase wurden entgegen der gerade gemachten Angabe bei 90 K aufgenommen - unterhalb der Phasenübergangs-Temperatur - was dadurch zu erklären ist, dass die $c(4 \times 2)$ -Fläche sehr anfällig auf Adsorbate und Verschmutzungen der Oberfläche reagiert. Die hier gezeigten Bilder sind im Fall der $c(4 \times 2)$ - direkt und bei der (2×1) -Rekonstruktion ca. 30 Minuten nach der Präparation der Oberfläche durch Flashen entstanden. In Abbildung 3.6 sind STM-Aufnahmen der beiden Oberflächen mit dem jeweiligen Strukturmodell dargestellt. In a) bei 5 K ist eindeutig die rautenförmige Einheitszelle der $c(4 \times 2)$ -Rekonstruktion zu

erkennen, während in b) die typischen „Zick-Zack-Reihen“ der (2×2) -Rekonstruktion sichtbar sind.

In zeitaufgelösten Zwei-Photonen-Photoemissions-Experimenten haben Weinelt et al. [134] gezeigt, dass Oberflächenzustände der $c(4 \times 2)$ -Rekonstruktion mit einem fs-Infrarot-Laser direkt angeregt werden können. Nach 1.5 ps relaxieren die angeregten Elektronen in das Bandminimum am Γ -Punkt durch Emission von optischen Phononen. Nach einer mittleren Lebensdauer von 5 ps bildet sich zusammen mit einem angeregten Loch ein Exiton, das eine Lebensdauer von einigen 10 ns besitzt. Die Lebensdauer von angeregten Elektronen im Minimum des Leitungsbandes wurde mit 220 ps bestimmt. Außerdem wurde durch Weinelt et al. die Relaxation der angeregten Elektronen vom Leitungsband in das Minimum der Volumenzustände beobachtet, von wo aus die Elektronen in den unbesetzten Oberflächenzustand streuen.

Der Phasenübergang kann elektronisch direkt getrieben werden durch Injektion von Elektronen mit einer STM-Spitze [40, 63, 96]. In diesem Fall wird die langreichweitige Ordnung der abwechselnd gebuckelten Dimere durch Bildung von sogenannten Phasonen, d.h. 0-dimensionalen Antiphasen-Translationsdomänen, aufgehoben. Benachbarte Dimerreihen sind dann in-Phase gebuckelt, und es bildet sich lokal eine $p(2 \times 2)$ -Rekonstruktion aus.

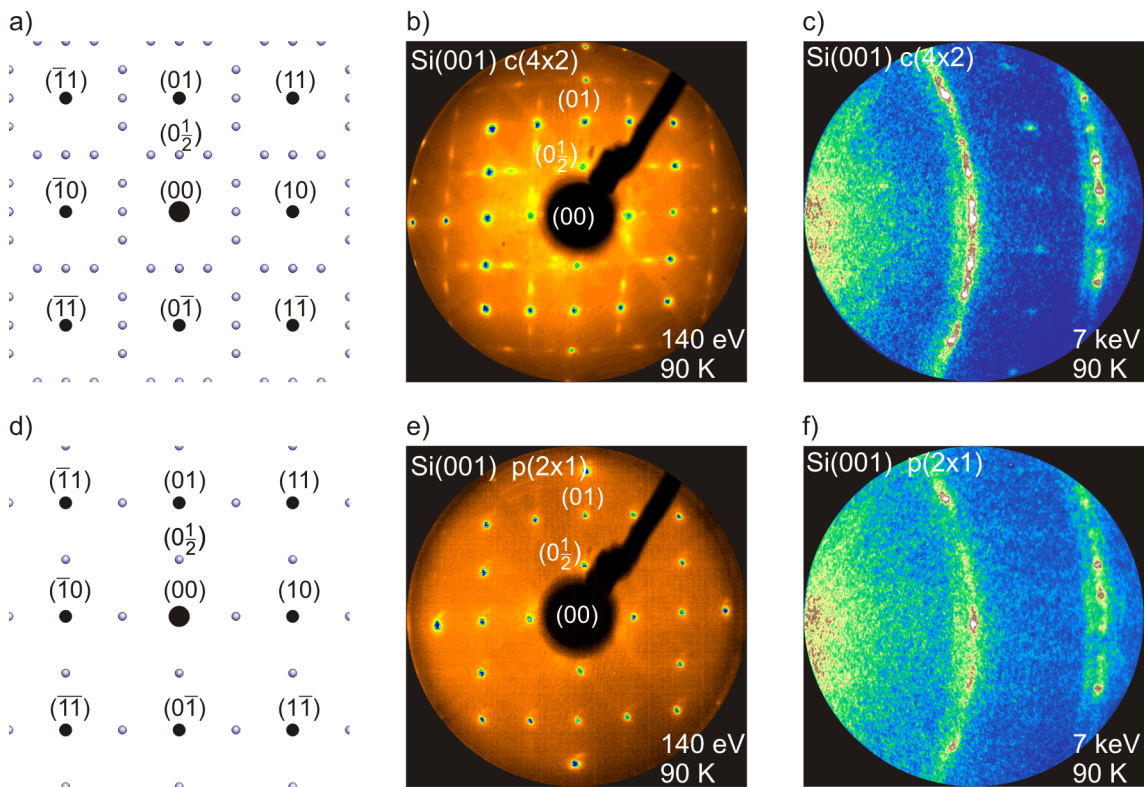


Abbildung 3.5: Si(001): a)- c) $c(4 \times 2)$ -Rekonstruktion und d)- e) $p(2 \times 1)$ -Rekonstruktion. Von links jeweils schematisches LEED-Bild, gemessenes LEED-Bild und RHEED-Bild.

a) Si(001)-c(4x2)



b) Si(001)-p(2x2)

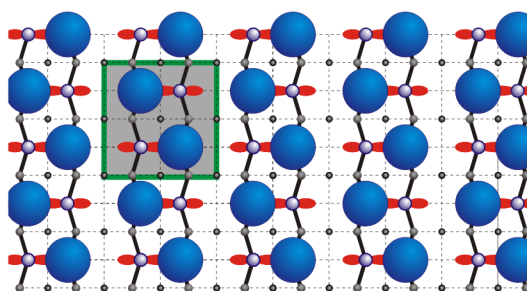
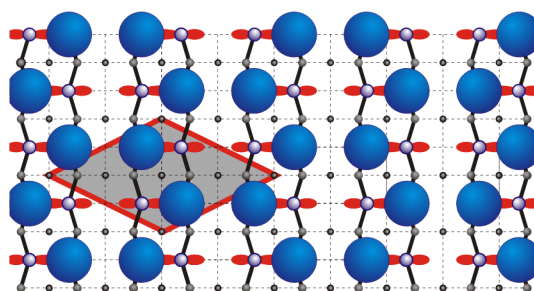
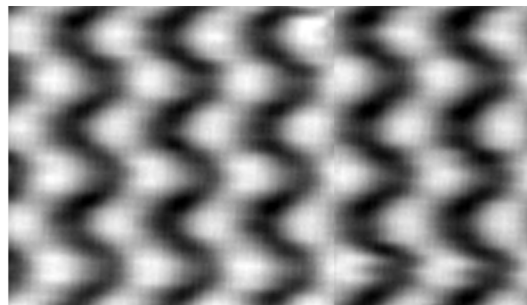


Abbildung 3.6: Si(001) $c(4 \times 2) - p(2 \times 1)$ Phasenübergang: Oben sind Rasterelektronen-Mikroskop (STM)-Aufnahmen von der a) Si(001) $c(4 \times 2)$ und b) Si(001) $p(2 \times 2)$ Oberfläche dargestellt. Darunter sind die jeweiligen Strukturmodelle mit Einheitszelle abgebildet. (STM: Empty states, $U_{bias} = 1.3 \text{ V}$, 1.0 nA , $45 \times 60 \text{ \AA}$).

3.1.2 Si(111)

Bei einer Spaltung eines Silizium-Kristalls senkrecht zur $[111]$ -Richtung, entsteht eine Si(111)-Oberfläche. Bei diesem Vorgang bilden sich abwechselnd Ebenen aus Atomen mit einer unterschiedlichen Bindungsgeometrie. Es gibt demnach zwei Möglichkeiten für die Bildung von dangling bonds: In der ersten Variante besitzt jedes Oberflächenatom drei ungesättigte Bindungen und eine Bindung zur darunter liegenden Lage. Im zweiten Fall verfügt ein Oberflächenatom über drei Bindungen in die tiefere Lage und ein dangling bond. Offensichtlich ist der zweite Fall energetisch günstiger, da jede ungesättigte Bindung 1.7 eV „kostet“ [46]. Aus diesem Grund werden nur Oberflächen der zweiten Variante beobachtet und Si(111) wächst daher nicht in Monolagen (ML), sondern in Bilagen (BL) auf. Die Materialdaten für Si(111) sind in Tabelle 3.1 eingetragen.

Durch Absättigung der dangling bonds, entsteht bei $T > 200^\circ\text{C}$ sofort eine (2×1) -Rekonstruktion, die sogenannte π -bonded chain structure. Bei Erwärmen auf $> 200^\circ\text{C}$ bildet sich eine Mischung aus (1×1) -, (5×5) - und (7×7) -Domänen aus. Die energetisch günstigste Struktur ist die (7×7) Rekonstruktion. In Abbildung 3.7 ist das Dimer-Adatom-Stackingfault-Modell (DAS-Modell) für die (7×7) -Rekonstruktion zu sehen [124]. Diese Struktur ist zusammengesetzt aus Stapelfehlern und Adatomen, wobei die Anzahl der dangling bonds von 49 (unrekonstruierte Oberfläche) auf 19 absinkt. Zur Präparation der (7×7) -Struktur gibt es verschiedene Möglichkeiten. In der vorliegenden Arbeit

wird die Probe erhitzt. Eine reine (1×1) -Rekonstruktion entsteht aus der (7×7) durch Erhitzen auf über 850°C [75,83]. Dieser Übergang ist reversibel. In Abbildung 3.8 sind ein schematisches LEED-Bild in a), ein gemessenes LEED-Bild in b) und ein RHEED-Bild in c) der (7×7) Rekonstruktion abgebildet.

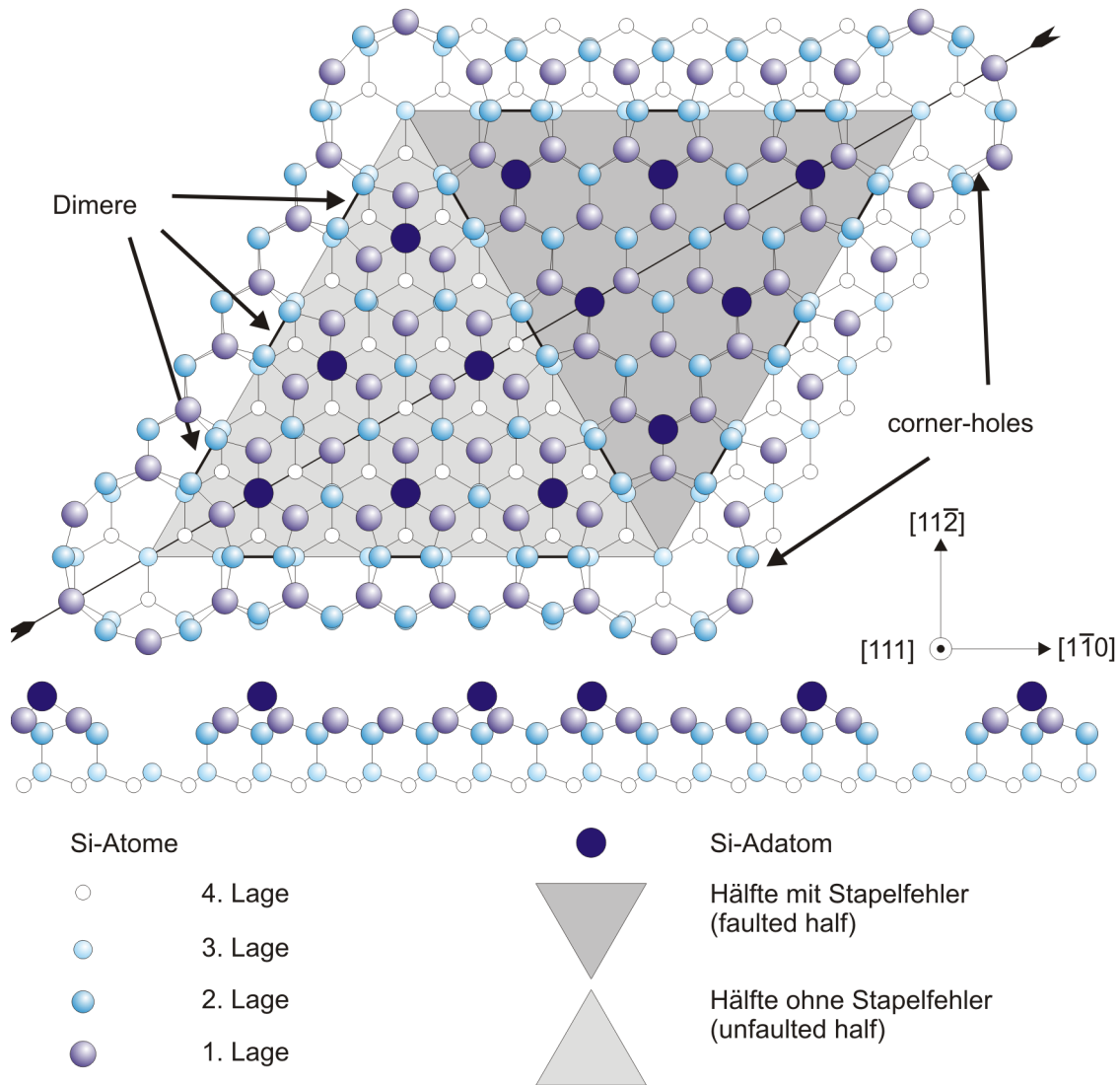


Abbildung 3.7: Schematische Abbildung der Si(111) (7×7) Rekonstruktion im Dimer-Adatom-Stackingfault-Modell nach [124].

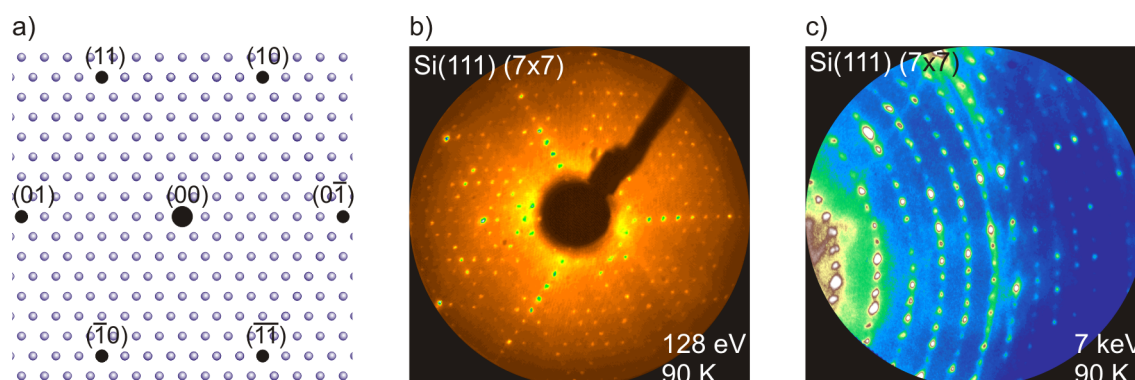


Abbildung 3.8: Si(111): a) Schematisches LEED-Bild, b) gemessenes LEED-Bild und c) RHEED-Bild der (7×7) -Rekonstruktion.

3.2 Bismuth

Bismuth, auch Bi, Bismut oder Wismut (vom lateinischen bismutum: weiße Masse), ist ein Element der fünften Hauptgruppe, es hat die Ordnungszahl 83. Es kristallisiert in der A7-Struktur. Die rhomboedrische A7-Struktur kann mit einem verformten kubisch-raumzentrierten (fcc) Gitter mit einer zweiatomigen Einheitszelle beschrieben werden. Bismuth wird der Gruppe der Halbmetalle zugeordnet, da der Überlapp zwischen Leitungs- und Valenzband nur 30 – 50 meV beträgt. Bei Schichtdicken unter 28 nm soll ein Übergang zu einem Halbleiter zu beobachten sein [48]. Bismuth ist für die zeitaufgelösten RHEED-Experimente ein ideales Modellsystem, da es eine niedrige Debye-Temperatur Θ_D besitzt und epitaktische, glatte Schichten auf Silizium bildet. Details zur Präparation von Bismuth-Filmen auf Si(111) und Si(001) sind in [39, 60, 61, 87] zu finden. LEED- und RHEED-Bilder für diese Filme sind in Kapitel 4.1.1 in Abbildung 4.1 dargestellt. Weitere wichtige Größen für Bi sind in der Tabelle 3.2 links angegeben.

Im Submonolagen-Bereich für Bi auf Si(111) können in Abhängigkeit von der Bedeckung drei unterschiedliche Phasen beobachtet werden: eine Monomer-, eine Trimer- und eine Honeycomb-Phase [4, 80]. Alle drei Phasen bilden eine $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -Symmetrie und sind in Abbildung 3.9 mit von oben nach unten steigender Bedeckung aufgetragen. Für Bedeckungen bis zu $\frac{1}{3}$ ML bildet sich a) die Monomer-Phase, α -Phase genannt, in der die Bi-Atome an T4-Positionen gebunden sind. Für die Sättigungsbedeckung von 1 ML bilden sich Trimere c) in der β -Phase [132]. Im Bedeckungsbereich dazwischen b) wurde in STM-Experimenten eine Honeycomb-Struktur in Koexistenz mit der α -Phase gefunden [4].

Die abgebildeten Strukturmodelle [80] wurden mit Dichtefunktional-Theorie (DFT) im Rahmen der lokalen Dichte-Näherung (LDA) berechnet. In der Gleichgewichtsgeometrie liegen folgende Bindungsabstände vor: a) Die Bindungslänge zwischen Bi-Monomer und dem darunter liegenden Si-Atom beträgt 2.8 Å und ist somit größer als die Summe der einzelnen Atomradien. Der vertikale Abstand zwischen Bi und Si ist 2 Å. b) Im Honeycomb-Modell sind zwei Bi-Atome an T1-Positionen gebunden und bilden eine Reihe in $[1\bar{1}0]$ -Richtung. Das eine restliche Si-Atom pro Einheitszelle, das nicht an Bi gebunden ist, verschiebt um 0.06 Å nach oben. c) Bei 1 ML Bedeckung sind Bi-Trimere an den

T4-Plätzen adsorbiert. Innerhalb des Trimers haben die Bi-Atome eine Bindungslänge von 3.1\AA , was sehr nahe an dem Wert für Bi-Volumen (3.1\AA) liegt. Zum Abbau von Verspannungen sind die Si-Atome in der 3. und 4. Lage leicht verschoben. In Abbildung 3.10 sind a) ein schematisches LEED-, b) ein gemessenes LEED- und c) ein gemessenes RHEED-Bild einer $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{Bi/Si}(111)$ Fläche abgebildet.

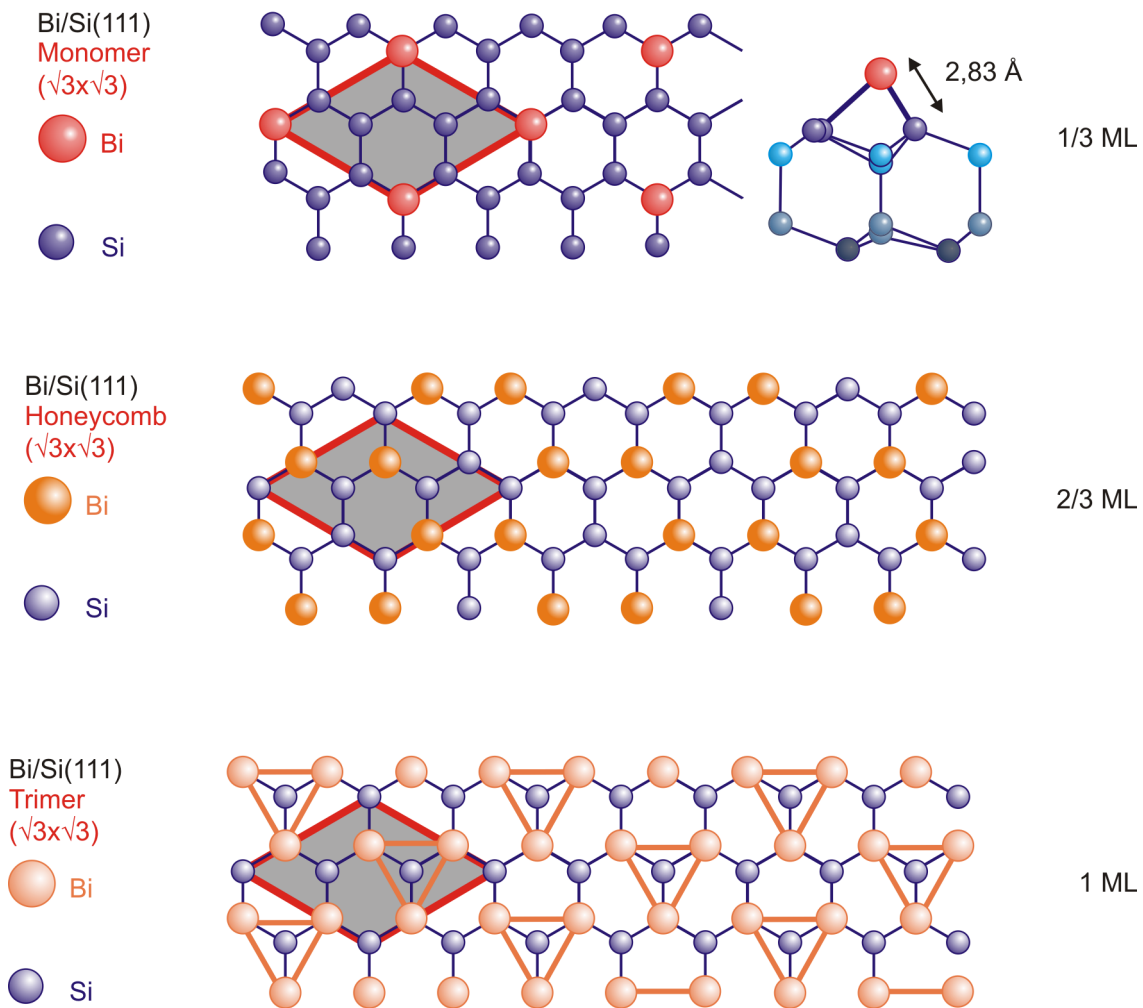


Abbildung 3.9: $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{Bi/Si}(111)$: Es sind die drei bedeckungsabhängigen Phasen dargestellt: a) Monomer-, b) Honeycomb- und c) Trimer-Phase nach [80]. Alle drei Phasen bilden eine $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -Symmetrie. Für Bedeckungen von $\frac{1}{3}$ ML bildet sich die Monomer-Phase a), in der die Bi-Atome an T4-Positionen gebunden sind. Für $\frac{2}{3}$ ML bildet sich eine Honeycomb-Struktur b). Für die Sättigungsbedeckung von 1 ML bilden sich Trimere c), die an T4-Positionen gebunden sind.

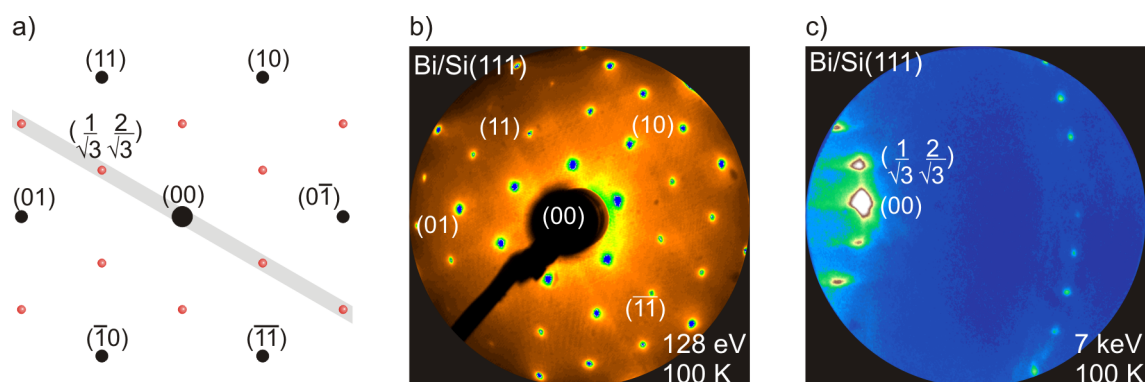


Abbildung 3.10: $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{Bi/Si}(111)$: a) Schematisches LEED-Bild, b) gemessenes LEED-Bild und c) RHEED-Bild.

Materialgröße	Bismuth	Blei
Struktur	rhomboedrisch	fcc
Gitterkonstante	4.72 Å	4.95 Å
Stufenhöhe (BL bzw. ML)	3.94 Å	1.65 Å
Atomgewicht	209.98 u	207.2 u
Dichte	9790 $\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$	11340 $\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$
spezifische Wärmekapazität	122 $\frac{\text{J}}{\text{kgK}}$	127 $\frac{\text{J}}{\text{kgK}}$
Wärmeleitfähigkeit bei 80K	7.9 $\frac{\text{W}}{\text{mK}}$	35 $\frac{\text{W}}{\text{mK}}$
Schmelztemperatur	544 K	601 K
Volumen Debye Temperatur	119 K	88 K
Schallgeschwindigkeit transversal bei 298K	1014 $\frac{\text{m}}{\text{s}}$	970 $\frac{\text{m}}{\text{s}}$
Schallgeschwindigkeit longitudinal bei 298K	1972 $\frac{\text{m}}{\text{s}}$	2350 $\frac{\text{m}}{\text{s}}$
Absorptionslänge α^{-1} für Licht mit $\lambda = 800\text{nm}$	16.7 nm	15.6 nm
Reflektivität R für Licht mit $\lambda = 800\text{nm}$	0.7	0.7331

Tabelle 3.2: Materialkonstanten für Bismuth, Blei und Indium [14,19,29,73,115]

3.3 Blei

Blei, Kürzel Pb, ist ein Metall der vierten Hauptgruppe und sechsten Periode mit der Ordnungszahl $Z = 82$. Es besitzt in seiner Elektronenkonfiguration vier Valenzelektronen, $6s^2 6p^2$, und kann dadurch als Metall mit quasi-freien Elektronen beschrieben werden, wodurch es gerade für theoretische Berechnungen interessant ist. Als Volumenmaterial kristallisiert Pb kubisch-flächenzentriert und weist damit eine kubisch dichteste Kugelpackung auf. Die Gitterkonstante beträgt 4.95 Å [68]. Weitere wichtige Größen für Pb sind in der Tabelle 3.2 rechts angegeben. Wie auch Bismuth weist Blei keine Volumenlöslichkeit mit Silizium auf und besitzt zudem eine sehr geringe Volumen-Debye-Temperatur Θ_D , wodurch es gut geeignet ist für TR-RHEED Experimente. Darüber hinaus weist

es in einem Bedeckungsbereich von 0.3 bis 1.3 Monolagen auf Silizium(111) verschiedene Rekonstruktionen auf, die rekonstruktionsabhängige Messung ermöglichen. Blei auf Silizium ist ein Adsorbatsystem, das in der Literatur intensiv diskutiert wird, da sich durch die Bandlücke des Substrats in ultradünnen Bleifilmen ein quasi 2-dimensionales Elektronengas ausbildet. Es treten „Quantum Well States“ auf, die einige bemerkenswerte Effekte verursachen. Einer davon sind sogenannte "Magic Island Heights" [13, 17, 18, 52–54, 59, 129, 139]. Bei Inselwachstum auf einer Monolage Blei als Wettinglage bei $T < 0^\circ\text{C}$ weisen nahezu alle Inseln die gleiche Höhe auf. Ein weiterer Effekt sind "Devil's Staircase"-Phasen: In einem sehr kleinen Bereich zwischen 1.2 und 1.3 ML Bedeckung gibt es sehr viele verschiedene strukturelle Phasen [53]. Für das zeitaufgelöste RHEED-Experiment ist dieses System darüber hinaus interessant, da bisher vor allem der Wärmetransport in dünnen Filmen untersucht und theoretisch beschrieben wurde. Die Monolage stellt eine Einschränkung auf zwei Dimensionen dar und ist gleichzeitig der ultimativst dünnste Film. Es kann die Vibrationsanregung in einem 2D-System untersucht werden. Die Präparation von magic island heights könnte in der Zukunft zusätzlich die Möglichkeit bieten, Messungen an wohldefinierten Nanostrukturen durchzuführen.

In Abbildung 3.11 ist die Phononen-Dispersionsrelation [11, 107, 118] von Blei dargestellt. Es sind verschiedene akustische Phononenzweige zu sehen. Diese weisen ein Maximum bei etwa 1 bzw. 2 THz auf. Dies entspricht Energien von ungefähr 4 bzw. 8 meV. Abbildung 3.12 zeigt die Auftragung der Debye-Näherung 1.3 der phononischen Zustandsdichte (gestrichelt) zusammen mit der berechneten phononischen Zustandsdichte [102, 117] über der Energie. Die phononische Zustandsdichte weist bei 4 und 8 meV Maxima auf. Bei Energien über etwa 10 meV sind keine Zustände vorhanden. Bei der Debye-Näherung nimmt die Zustandsdichte quadratisch bis zu einer Energie von etwa 9 meV zu.

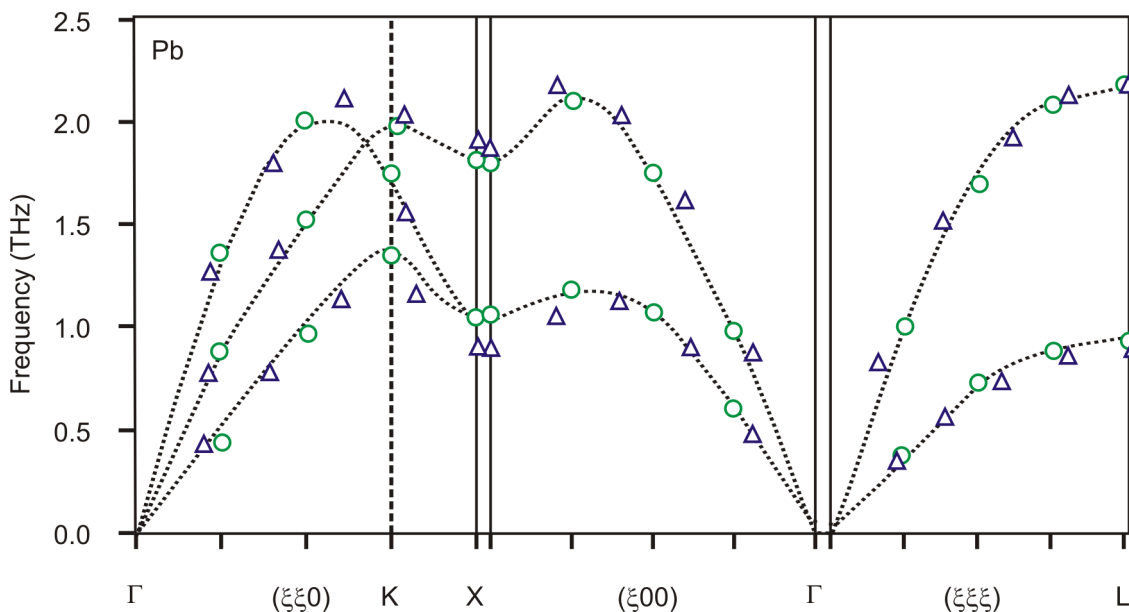


Abbildung 3.11: Phononendispersion Pb: Berechnete Phononen-Dispersionsrelation nach [107]. Die Linien stellen die Interpolation zwischen den berechneten Datenpunkten (grüne Kreise) dar. Die Dreiecke stammen aus Neutronen-Beugungs-Experimenten [73]. Die Phononen-Dispersion besitzt ein Maximum bei 2.2 THz.

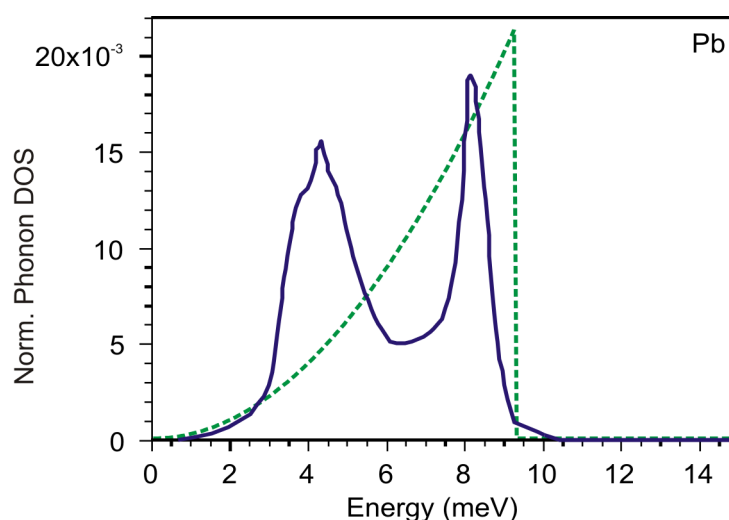


Abbildung 3.12: Normierte phononische Zustandsdichte von Blei: Die Debye-Näherung (grün-gestrichelt) wird verglichen mit der berechneten Zustandsdichte (blaue, durchgezogene Linie). Die Rechnung wurde von Ralf Meyer durchgeführt [39]. In der Debye-Näherung hängt die Zustandsdichte quadratisch von der Energie ab bis zu $E = \hbar\omega_D \approx 9 \text{ meV}$. Die berechnete Zustandsdichte weist bei 4 meV und 8 meV Maxima auf und schneidet bei ca. 9 meV ab.

Zeitaufgelöste Messungen

Bereits 1990 wurden von Elsayed-Ali und Mitarbeitern erste zeitaufgelöste RHEED-Experimente an Blei-Einkristallen durchgeführt [30]. Mit Hilfe des Debye-Waller-Effektes wurde die Temperatur einer Pb(110) nach Anregung mit einem ps-Laser mit einer Wellenlänge von $\lambda = 1060 \text{ nm}$ beobachtet. Das Verhalten konnte durch 1-dimensionale Wärmediffusion erklärt werden. In weiteren Experimenten wurde ein Ordnungs-Unordnungs-Phasenübergang der Pb(110)-Fläche, der kurz vor dem Schmelzpunkt von 600.7 K reversibel auftritt, in TR-RHEED-Experimenten untersucht [42]. Weitere Experimente von Elsayed-Ali et al. wurden zum „Superheating“ von Pb(111) und Pb(001) [43,44,125,142] mit einer Zeitauflösung von 200 ps durchgeführt.

Dünne Blei-Filme

Blei wächst bei Raumtemperatur epitaktisch im Stranski-Krastanov-Wachstumsmodus auf [97, 135]. Detaillierte Wachstumsuntersuchungen [97, 98] ergaben, dass sich bei einer Bedeckung von einer bis zu zehn Monolagen (ML) Blei auf Si(111) neben den Reflexen der Silizium(111)-(7×7)-Struktur noch zusätzliche Reflexe zeigen. Diese Reflexe liegen etwas weiter als die Hauptreflexe vom (00)-Reflex entfernt und sind azimuthal ausgedehnt. Sie werden durch 3-dimensionale Blei-Inseln hervorgerufen. Die Ausdehnung in azimuthaler Richtung entsteht durch eine Fehlordnung der Inseln auf der Oberfläche. Sie entspricht 5% Brillouin-Zone, wobei 100% Brillouin-Zone als Abstand der normalen Beugungsreflexe der Silizium(111)-Oberfläche definiert ist $k = 20.33 \text{ nm}^{-1}$ [97]. Es wurden weder zusätzliche Reflexe noch eine Aufspaltung der vorhandenen Reflexe beobachtet. Dies deutet daraufhin, dass bei der Drehung der Blei-Inseln keine bevorzugten Winkel existieren und alle

Rotationswinkel von -2 bis $+2^\circ$ gleich häufig vorkommen. Daraus ergibt sich ein LEED-Bild, wie in Abbildung 4.4 a) zu sehen. Bei größeren Mengen von Blei auf der Oberfläche wird die Inseldichte zunehmend größer: Bei etwa 10 Monolagen Blei verschwinden die (7×7) -Überstruktureffekte. Es sind nur noch die ausgedehnten (1×1) -Reflexe der Blei-Rekonstruktion zu sehen. Ein Rezept für dünne, glatte, geschlossene Filme wird in [129] vorgestellt: Zunächst wird eine $\beta(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{Pb/Si}(111)$ oder andere Rekonstruktion hergestellt und danach weiteres Pb bei 100 K aufgedampft. Als weiteres Rezept zur Präparation dünner geschlossener Filme ist Adsorption bei 145 K und anschließendes Ausheilen bis RT zu finden [141]. Ab einer Dicke von 6 ML bilden sich Filme, ab 10 ML sollen diese geschlossen und thermisch stabil sein.

Quantum-Size-Effekte

In dünnen Bleifilmen auf Si(111) sind eine Vielzahl von Effekten zu beobachten, die auf Quantum-Size-Effekte [67] zurückzuführen sind. Als Beispiele wurden bereits die „Devil’s Staircase“-Phasen [53, 139] und „Magic Island Heights“ [13, 17, 18, 52–54, 59, 129, 139] genannt. Im letzteren Fall wird ab einer Schichtdicke 5 ML bevorzugtes Wachstum von Inseln mit einer bestimmten Höhe beobachtet. Diese bevorzugten Bedeckungen unterscheiden sich in ihrer Höhe um jeweils zwei Monolagen. Ein solches oszillatorisches Verhalten wird ebenfalls bei vielen anderen physikalischen Eigenschaften beobachtet. All diese Effekte lassen sich auf die elektronische Bandstruktur zurückführen, wo sich zwischen Substrat und Vakuum scharfe „Quantum Well States“ (QWS) ausbilden. In Richtung der Oberflächennormalen liegen Zustände mit diskreten Energien vor, während die Zustände parallel zur Oberfläche eine Dispersion ähnlich der freier Elektronen aufweisen. Die Dynamik von QWS in Pb/Si(111) wurde unter anderem von Kirchmann et al. mit zeit- und winkelaufgelöster Photoemissions-Spektroskopie untersucht [64–66]. Sowohl die Bindungsenergie des niedrigsten unbesetzten QWS zeigt eine Oszillation mit einer Periode von 2 ML als auch die Lebensdauer der heißen Elektronen. Für eine ungerade Anzahl von ML hängt die Lebensdauer von der Bedeckung ab und ändert sich von 5 fs für 5 ML auf 37 fs für 15 ML. Im Gegensatz dazu verändert sich die Lebensdauer in Schichten mit einer geraden Anzahl von ML nicht mit der Bedeckung, sondern bleibt bei konstanten 115 fs. Dieses Verhalten wird in [65] mit der „Fermi-Liquid-Theorie“ erklärt.

Adsorbatsysteme

Wird Blei auf einem Si(111)-Substrat aufgebracht, so bilden sich im Submonolagen-Bereich je nach Temperatur und Blei-Bedeckung unterschiedliche Rekonstruktionen aus. Eine Übersicht über die bekannten Phasen bietet das Phasendiagramm in Abbildung 3.13. Die $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -Rekonstruktionen bei $1/3$, 1 , $4/3$ ML und die $(\sqrt{7} \times \sqrt{3})$ -Rekonstruktion bei 1.2 ML werden im Folgenden ausführlich vorgestellt:

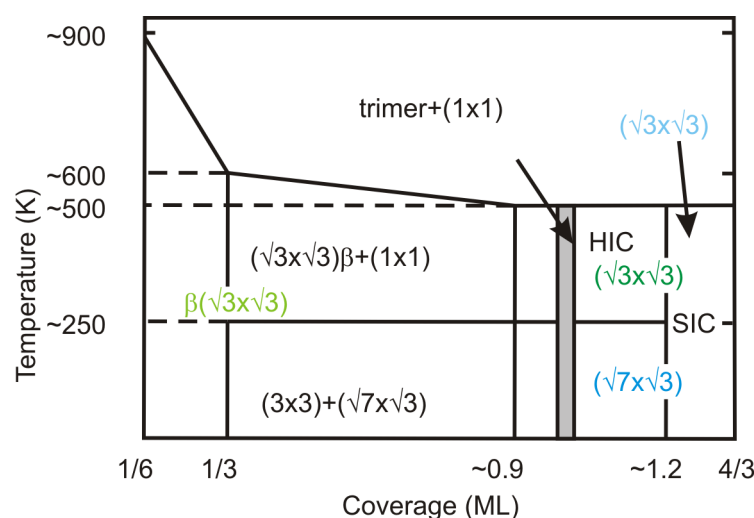


Abbildung 3.13: Phasendiagramm für Blei auf Si(111) nach [18].

$\beta(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{Pb/Si}(111)$

Ein Strukturmodell der $\beta(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -Rekonstruktion ist in Abbildung 3.14 dargestellt. Dieses Modell wurde von Chan et al. berechnet [18]. Es erweist sich nach den Berechnungen als stabil und als das energetisch günstigste von drei verschiedenen Modellen. In Abbildung 3.14 a) sind in der Seitenansicht die Bindungsabstände zu erkennen. Die Bindungslänge zwischen Pb und Si beträgt 2.8Å . Das unter dem Pb-Atom liegende Si-Atom ist, wie in der Zeichnung angedeutet, im Vergleich zu den anderen Atomen der zweiten Lage um 0.46Å nach unten versetzt. Der Abstand zum darüberliegenden Pb-Atom beträgt 2.93Å . In Abbildung 3.15 sind in a) das schematische LEED-Bild der β -Phase zusammen mit einem gemessenen LEED-Bild b) und einem RHEED-Bild c) dargestellt. Wie in der Abbildung zu erkennen ist, hat diese Rekonstruktion scharfe und runde Reflexe, wodurch sie von der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ mit $4/3\text{ ML}$ unterschieden werden kann. Im schematischen LEED-Bild ist die Richtung des ersten Lauerings, der im RHEED-Bild zu sehen ist, grau unterlegt.

Aus der Literatur ist bekannt, dass die $\beta(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -Rekonstruktion von Pb auf Si(111) einen Phasenübergang zu einer (3×3) -Struktur bei 86 K vollzieht [9, 10, 22, 49]. Stark diskutiert werden in der Literatur die $(\sqrt{3} \times \sqrt{3}) - (3 \times 3)$ -Phasenübergänge für Pb [16] und Sn (Zinn) auf Germanium(111) sowie die Bildung von Ladungsdichtewellen (CDWs) bei diesen Übergängen. Genau wie für den Fall Pb/Si(111) wird die Anwesenheit weicher Oberflächenphononen postuliert, die im Phasenübergang „ausfrieren“. In dem in Abbildung 3.15 a) gezeigten LEED-Bild, aufgenommen bei 90 K , sind an den Positionen der (3×3) -Reflexe Streifen zu erkennen, die „Waben“ formen. Ein ähnliches Phänomen ist in einer RHEED-Studie in [49] zu beobachten: Dort bilden sich im Phasenübergang Streaks mit einer (3×3) -Periodizität, die beim Runterkühlen von RT aus stärker werden. Es waren jedoch keine scharfen Beugungsreflexe zu beobachten.

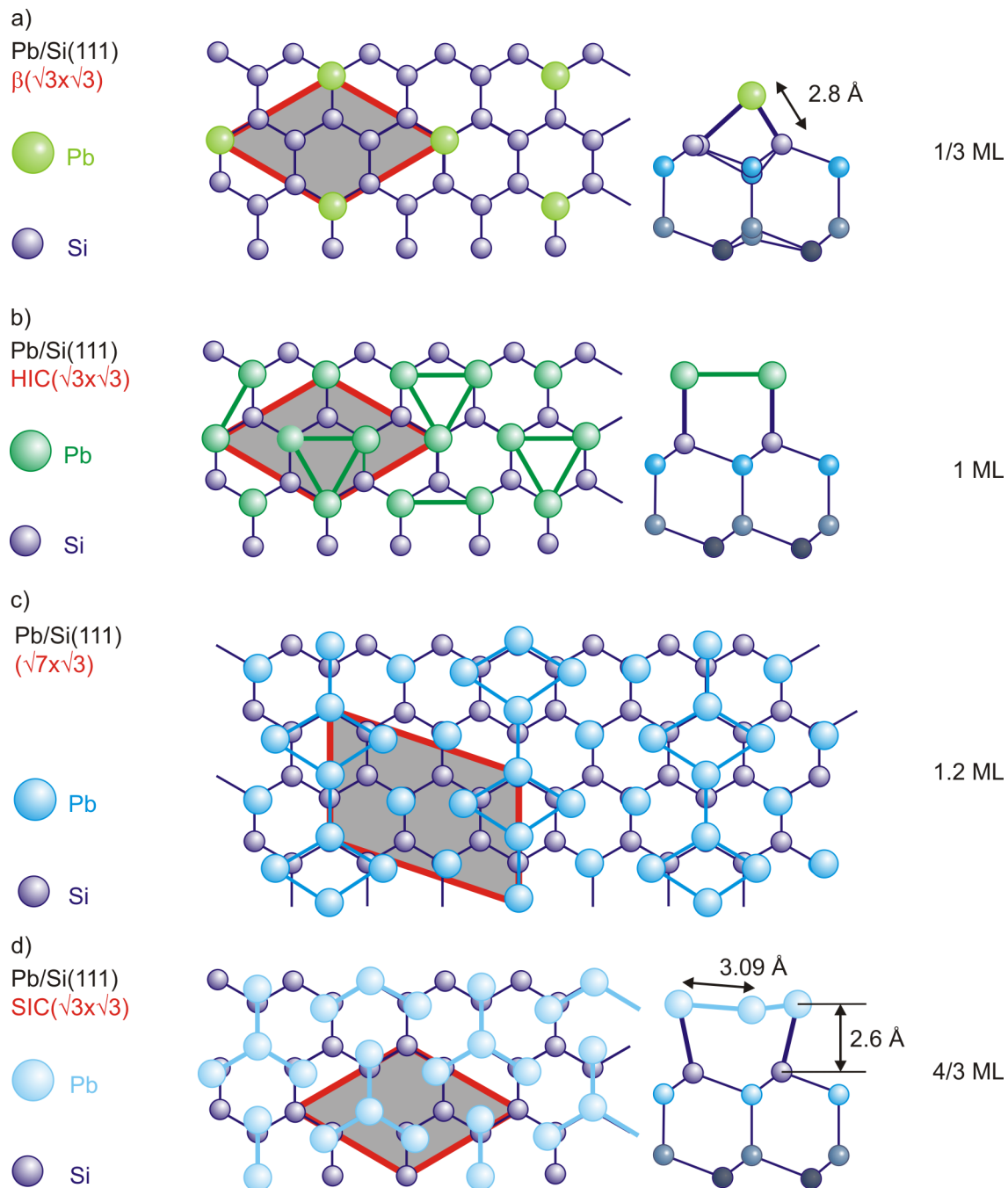


Abbildung 3.14: Pb/Si(111): Es sind die vier bedeckungsabhängigen Phasen dargestellt: a) $\beta(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$, b) HIC($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$) c) ($\sqrt{7} \times \sqrt{3}$) und d) SIC($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$) nach [18]. Drei dieser Phasen bilden eine ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)-Symmetrie. Für Bedeckungen von $\frac{1}{3}$ ML bildet sich die $\beta(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -Phase a), in der die Pb-Atome an T4-Positionen gebunden sind. Für 1 ML bildet sich eine HIC($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)-Struktur aus Trimeren, siehe b). Für 1.2 ML ist eine ($\sqrt{7} \times \sqrt{3}$)-Rekonstruktion, Modell c) [51], zu beobachten. Für $\frac{4}{3}$ ML bildet sich die SIC($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)-Struktur aus d).

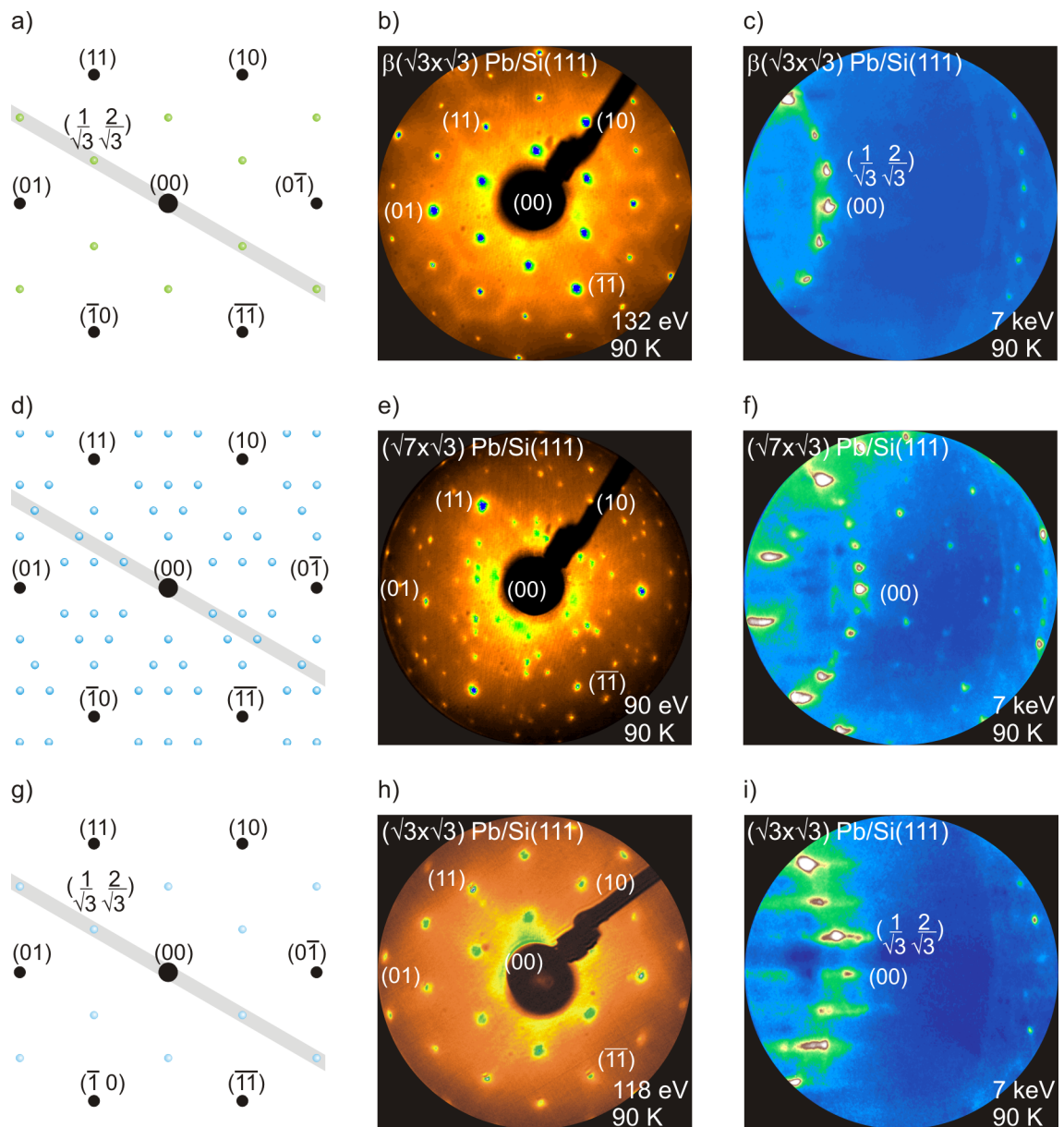


Abbildung 3.15: Pb/Si(111): LEED- und RHEED-Bilder von: a)- c) $\beta(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$, d)- f) $(\sqrt{7} \times \sqrt{3})$ und g)- i) $\text{SIC}(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$. Von links nach rechts sind jeweils schematisches LEED-Bild, gemessenes LEED-Bild und RHEED-Bild abgebildet. Es sind in b) und h) die Unterschiede zwischen den beiden $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -Rekonstruktionen sichtbar: in b) sind scharfe Reflexe mit zusätzlichen „Waben“, in h) leicht unscharfe Reflexe zu beobachten. In den RHEED-Bildern c) und i) wird der Unterschied noch deutlicher: In i) sind die Reflexe „gestreift“. In dem LEED-Bild e) sind zusätzlich zu den $(\sqrt{7} \times \sqrt{3})$ -Reflexen $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -Reflexe zu erkennen, die der $\text{HIC}(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -Rekonstruktion zugeordnet werden können, da sich keine reine $(\sqrt{7} \times \sqrt{3})$ -Rekonstruktion präparieren lässt.

HIC($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)Pb/Si(111)

Für die ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)Pb/Si(111)-Rekonstruktion mit 1 ML Bedeckung, auch als α - oder hexagonal-incommensurate-(HIC)-Phase bekannt, ist in der Literatur ein Wert für die Schottky-Barriere zu finden: Für n-dotiertes Silizium ist die Schottky-Barriere 1.09 eV [15] bzw. (0.93 ± 0.02) eV. Das Strukturmodell dieser Phase ist in Abbildung 3.14 b) dargestellt.

($\sqrt{7} \times \sqrt{3}$)Pb/Si(111)

Ein aktuelles Strukturmodell der ($\sqrt{7} \times \sqrt{3}$)-Rekonstruktion ist in Abbildung 3.14 c) gezeigt. Es wurde von Hsu et al. mit Dichte-Funktional-Theorie berechnet [51]. Die Stabilitätsbetrachtungen von Hsu et al. sind mit denen von Chan et al. [18] vereinbar. LEED- und RHEED-Bilder sind in Abbildung 3.15 d)- f) zusammengefasst. Im schematischen LEED-Bild d) sind die Reflexe des ersten Lauerings grau markiert. In Abbildung 3.15 ist zu erkennen, dass das schematische LEED-Bild in d) nicht mit dem gemessenen in e) übereinstimmt. Zusätzlich zu den ($\sqrt{7} \times \sqrt{3}$)-Reflexen sind ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)-Reflexe zu erkennen (sie können der HIC($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)-Rekonstruktion zugeordnet werden), da sich keine reine ($\sqrt{7} \times \sqrt{3}$)-Rekonstruktion präparieren lässt [127]. Im RHEED-Bild in f) daneben sind die ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)-Reflexe kaum zu erkennen. Bei der Auswertung für die Experimente in Abschnitt 4.2.2 werden nur die ($\sqrt{7} \times \sqrt{3}$)- Reflexe betrachtet.

Im Bedeckungsbereich der ($\sqrt{7} \times \sqrt{3}$)-Rekonstruktion wurde, wie bereits erwähnt, ein sogenanntes „Devil’s Staircase“-Verhalten gefunden [53, 139]. Dabei handelt es sich um eine Vielzahl von Oberflächenrekonstruktionen, die sich nur infinitesimal in ihrer Bedeckung unterscheiden, aber sehr unterschiedliche Strukturen und Periodizitäten aufweisen.

SIC($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)Pb/Si(111)

Chan et al. [18] haben mit Dichte-Funktional-Theorie unter lokaler Dichtenäherung verschiedene Strukturmodelle für die striped-incommensurate (SIC) ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$) berechnet. Eines davon ist in Abbildung 3.14 d) dargestellt. Links ist eine Draufsicht und rechts eine Seitenansicht zu sehen. Dieses Modell ist nach den Berechnungen von Chan stabil. In Abbildung 3.14 d) ist zu sehen, dass der Abstand der Pb-Lage zur ersten Lage des Substrats 2.6 \AA beträgt. Das Pb-Atom, das nicht an das Substrat, sondern nur an die benachbarten Pb- Atome gebunden ist, liegt 0.23 \AA tiefer als die anderen Pb-Atome. Das Si-Atom darunter ist im Vergleich zu den anderen Atomen der zweiten Lage um 0.1 \AA nach oben versetzt. Die Bindungslänge zwischen den Pb-Atomen beträgt 3.09 \AA . Zusammen mit einem schematischen LEED-Bild in g) einer ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°-Rekonstruktion sind ein gemessenes LEED-Bild h) und ein RHEED-Bild i) davon in Abbildung 3.15 gezeigt. Wie bei den anderen Rekonstruktionen sind auch hier die Reflexe des ersten Lauerings grau hinterlegt.

3.4 Silber

Silber ist ein Edelmetall mit dem Elementsymbol Ag und der Ordnungszahl 47. Es zählt zu den Übergangsmetallen und es steht im Periodensystem in der fünften Periode und der ersten Nebengruppe.

Es ist ein weiches, gut verformbares Schwermetall mit der höchsten elektrischen Leitfähigkeit aller Elemente und der höchsten thermischen Leitfähigkeit aller Metalle. Silber bildet als Volumenkristall eine kubisch-flächenzentrierte Struktur.

Wird Silber auf Silizium aufgedampft, so bilden sich bedeckungs- (und orientierungs-) abhängig verschiedene Rekonstruktionen aus. Auf der Si(111)-Oberfläche wird die anfängliche (7×7) -Rekonstruktion zerstört und es bildet sich zunächst eine (3×1) -Rekonstruktion bis $\frac{1}{3}$ ML Bedeckung aus [77, 105]. Für Bedeckungen von $\frac{1}{3}$ bis 1 ML entsteht eine $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Rekonstruktion [25, 131], die in der Literatur stark diskutiert wird. Ein Überblick über die Vielzahl an Strukturmodellen, die für eine $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Rekonstruktion vorgeschlagen werden, ist in [75] zu finden. LEED- und RHEED-Bilder dafür sind in Abbildung 3.16 zu finden. Bei noch höheren Bedeckungen bilden sich Inseln aus. Ein Lage-für-Lage-Wachstum von glatten, geschlossenen Filmen ist nur bei tiefen Temperaturen zu beobachten [74]. Literaturwerte für Silber sind in Tabelle 3.2 angegeben.

Materialgröße	Indium	Silber
Struktur	tetragonal (A6)	fcc
Gitterkonstante	$3.25 \text{ \AA} (c = 4.95 \text{ \AA})$	5.43 \AA
Stufenhöhe (BL bzw. ML)		2.36 \AA
Atomgewicht	114.82 u	28.09 u
Dichte	$7310 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$	$2330 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$
spezifische Wärmekapazität	$233 \frac{\text{J}}{\text{kgK}}$	$235 \frac{\text{J}}{\text{kgK}}$
Wärmeleitfähigkeit bei 80K	$82 \frac{\text{W}}{\text{mK}}$	$430 \frac{\text{W}}{\text{mK}}$
Schmelztemperatur	430 K	1235 K
Volumen Debye Temperatur	111 K	215 K
Schallgeschwindigkeit	$1215 \frac{\text{m}}{\text{s}}$	$2600 \frac{\text{m}}{\text{s}}$
Absorptionslänge für Licht mit $\lambda = 800 \text{ nm}$	9.6 nm	11 nm
Reflektivität für Licht mit $\lambda = 800 \text{ nm}$	0.8921	0.969

Tabelle 3.3: Materialkonstanten für Silber und Indium [19, 73, 79, 115]

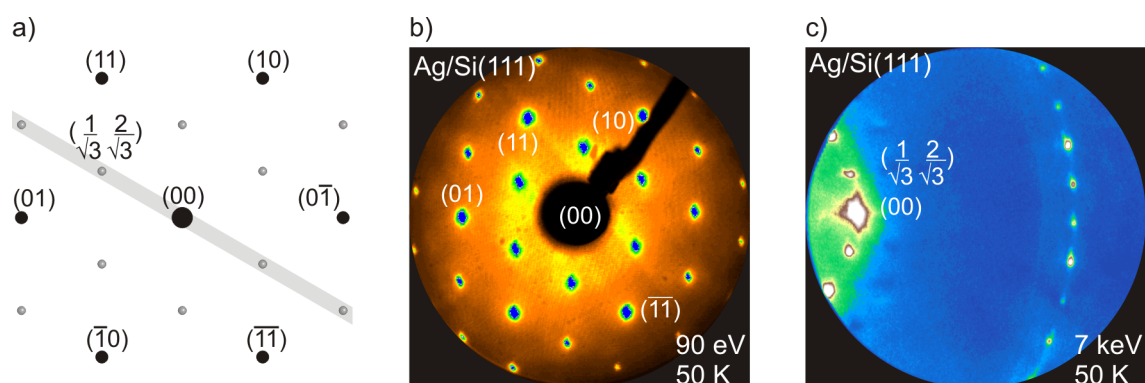


Abbildung 3.16: Ag/Si(111): a) Schematisches LEED-Bild, b) gemessenes LEED-Bild und c) RHEED-Bild. Für Bedeckungen über $\frac{1}{3}$ bis zu 1 ML bildet sich eine $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Rekonstruktion.

3.5 Indium

Indium ist ein Metall mit dem Elementsymbol In und der Ordnungszahl 49. Im Periodensystem der Elemente steht es in der fünften Periode und ist das vierte Element der dritten Hauptgruppe. Indium ist ein seltenes, silberweißes und weiches Schwermetall.

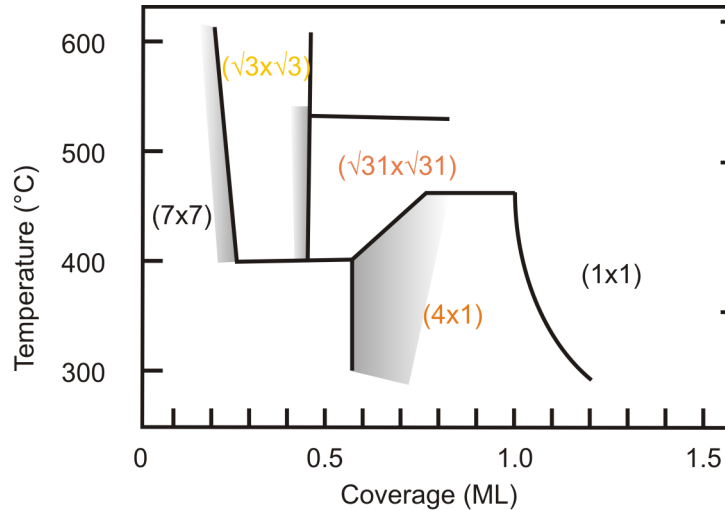


Abbildung 3.17: Phasendiagramm für Indium auf Si(111) nach [47].

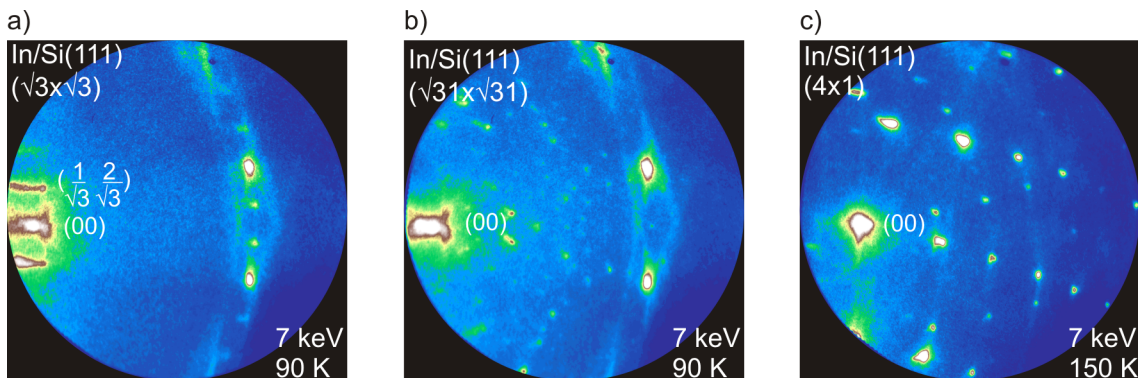


Abbildung 3.18: In/Si(111): RHEED-Bilder von: a) $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$, b) $(\sqrt{31} \times \sqrt{31})$ und c) (4×1) . Die Indium-Bedeckung nimmt von links nach rechts von $\frac{1}{3}$ bis 1 ML zu.

Für Bedeckungen im Bereich von $\frac{1}{3}$ ML bildet Indium auf Si(111) eine $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Rekonstruktion aus. Ein RHEED-Bild dafür ist in Abbildung 3.18 a) gezeigt. Ein Strukturmodell wurde von Mizuno et al. berechnet. Die Indium-Atome sind, wie in Abbildung 3.20 a) zu sehen, an den T4-Plätzen an das Silizium-Substrat gebunden. Die Bindungslänge zwischen Indium und Si beträgt 2.75 \AA [81]. Für Bedeckungen oberhalb $\frac{1}{3}$ ML kann eine $(\sqrt{31} \times \sqrt{31})R9^\circ$ -Rekonstruktion beobachtet werden. Ein RHEED-Bild dieser Struktur ist in 3.18 b) zu sehen. Die $(\sqrt{31} \times \sqrt{31})R9^\circ$ -Phase wurde

in der Literatur - vor allem im Vergleich zur (4×1) -Phase - nur wenig untersucht. Zwei sehr komplexe Strukturmodelle für diese Phase sind in [106] und [128] zu finden. Das In/Si-Adsorbatsystem, welches das größte Interesse in der Wissenschaft geweckt hat, ist die (4×1) -Oberfläche. Ein RHEED-Bild ist in 3.18 c) und das dazu gehörende Strukturmodell nach [81] in 3.20 b) dargestellt. Indium bildet für eine Bedeckung von 1 ML eine (4×1) -Rekonstruktion aus Reihen von Indium-Atomen und weist ein quasi 1-dimensionales metallisches Verhalten auf [34, 103, 140]. Bei einer kritischen Temperatur von ca. 100 K durchläuft das Adsorbatsystem einen Peierls-artigen Phasenübergang und bildet eine (8×2) -Rekonstruktion. In Abbildung 3.20 c) ist das Strukturmodell mit der im Vergleich zur (4×1) verdoppelten Einheitszelle dargestellt. Für diese Verdopplung der Periodizität verändert sich die Position der Indium-Atome geringfügig, wie in der Abbildung durch die roten Pfeile angedeutet. In der Literatur wird die mit der Peierls-Instabilität entlang der 1-dimensionalen Reihen verbundene Ausbildung von Ladungsdichtewellen (CDW, vgl. Abschnitt 1.4.2) diskutiert. Es wurde die Öffnung einer Bandlücke [140] beobachtet. In Abbildung 3.19 sind in grün für die Hochtemperatur-Phase (4×1) und in rot für die Tieftemperatur-Phase (8×2) die Ladungsdichteverteilung $\rho(r)$ a) und die elektronische Bandstruktur b) skizziert. In Beugungsbildern wird im Experiment keine echte (8×2) beobachtet, sondern eine $(8 \times "2")$ mit Streaks in der 2er-Richtung. In Abbildung 3.21 sind die dazugehörigen d) schematischen, e) gemessenen LEED-Bilder und in f) RHEED-Bild abgebildet. In der Zeile darüber sind zum Vergleich die entsprechenden Bilder für die Hochtemperatur-Phase (4×1) dargestellt.

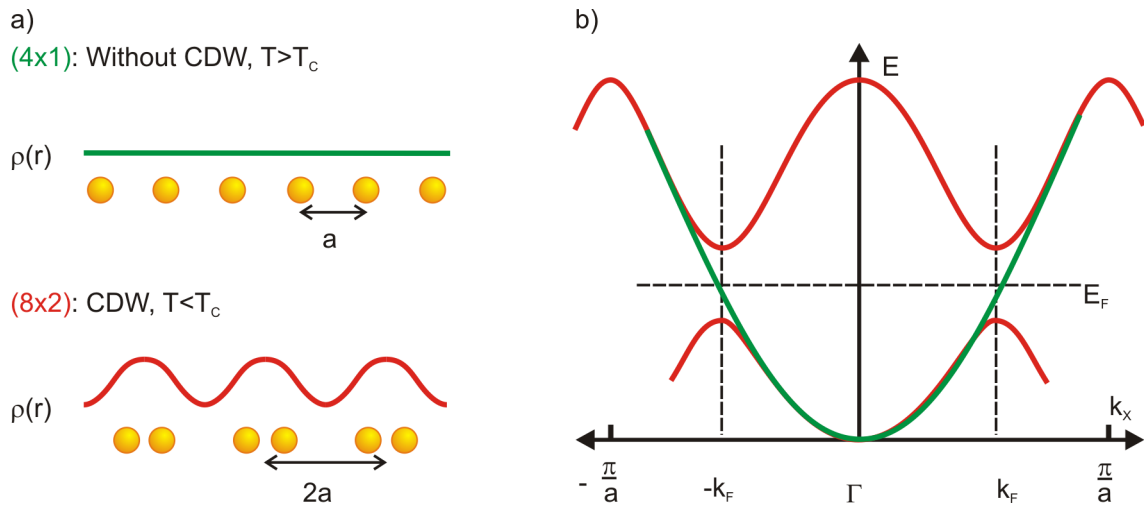


Abbildung 3.19: Bildung einer Ladungsdichtewelle für In/Si(111): In a) ist in grün die konstante Ladungsdichte der Hochtemperatur-Metall-Phase (4×1) und in rot die modulierte der Tieftemperatur-Phase (8×2) dargestellt. In b) ist die elektronische Bandstruktur skizziert: Bei der (8×2) (rot) bildet sich eine Bandlücke. Die dadurch gewonnene Energie wird benötigt, um die Periodizität der Oberfläche, wie in a) dargestellt, zu ändern.

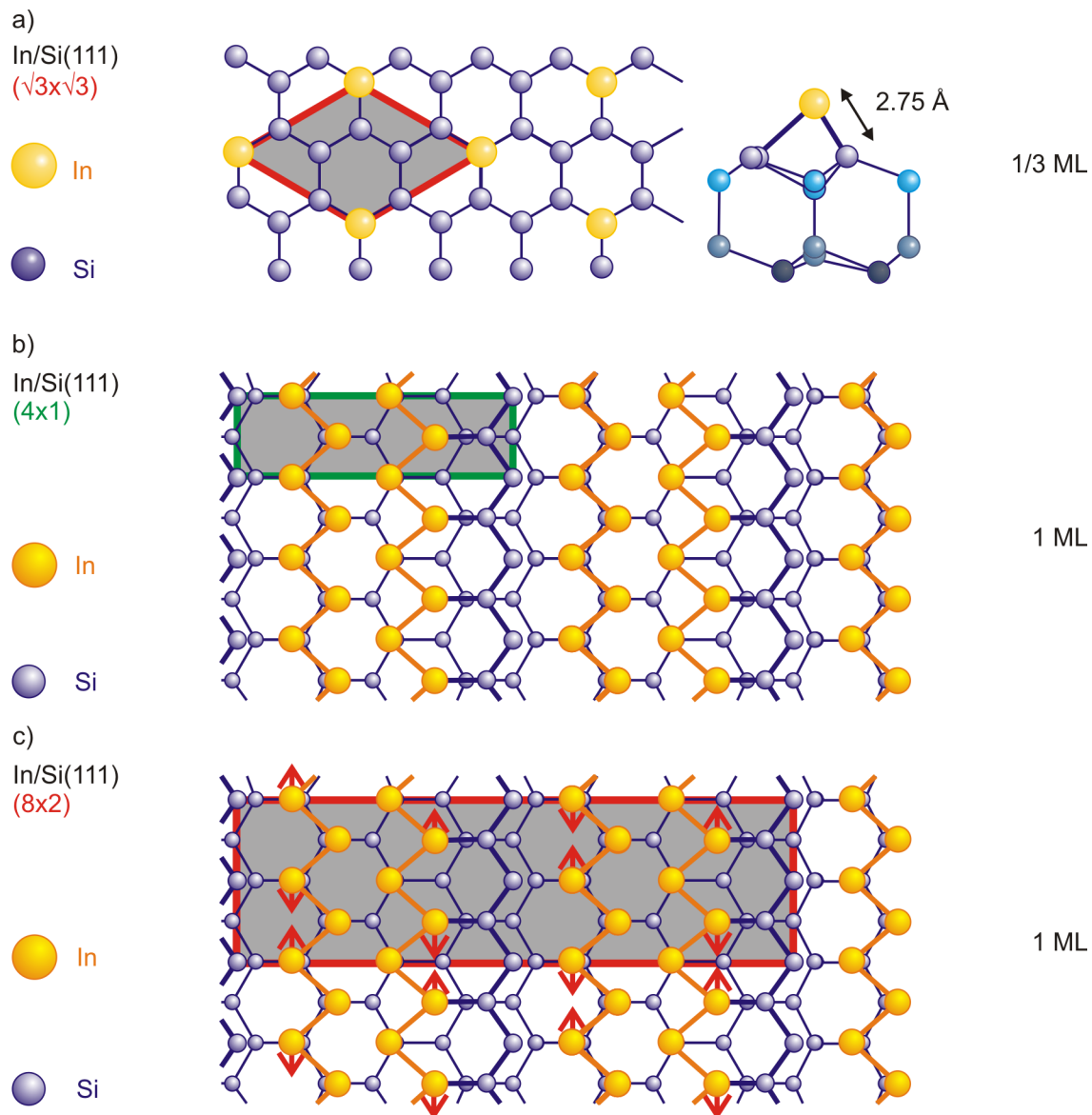


Abbildung 3.20: In/Si(111): Es sind die Strukturmodelle für drei Phasen dargestellt: a) ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$), b) (4×1) und c) (8×2) [81]. Die ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)-Rekonstruktion bildet sich für Bedeckungen von $\frac{1}{3}$ ML aus. Die In-Atome sind an T4-Positionen an das Si-Substrat gebunden. Für Bedeckungen oberhalb $\frac{1}{3}$ ML kann eine ($\sqrt{31} \times \sqrt{31}$)R9°-Rekonstruktion beobachtet werden, deren kompliziertes Strukturmodell hier nicht dargestellt wird [105,128]. Für 1 ML bildet sich bei RT die in b) abgebildete (4×1)-Struktur. Bei ca. 100 K findet ein Phasenübergang zu der (8×2)-Phase (c) statt.

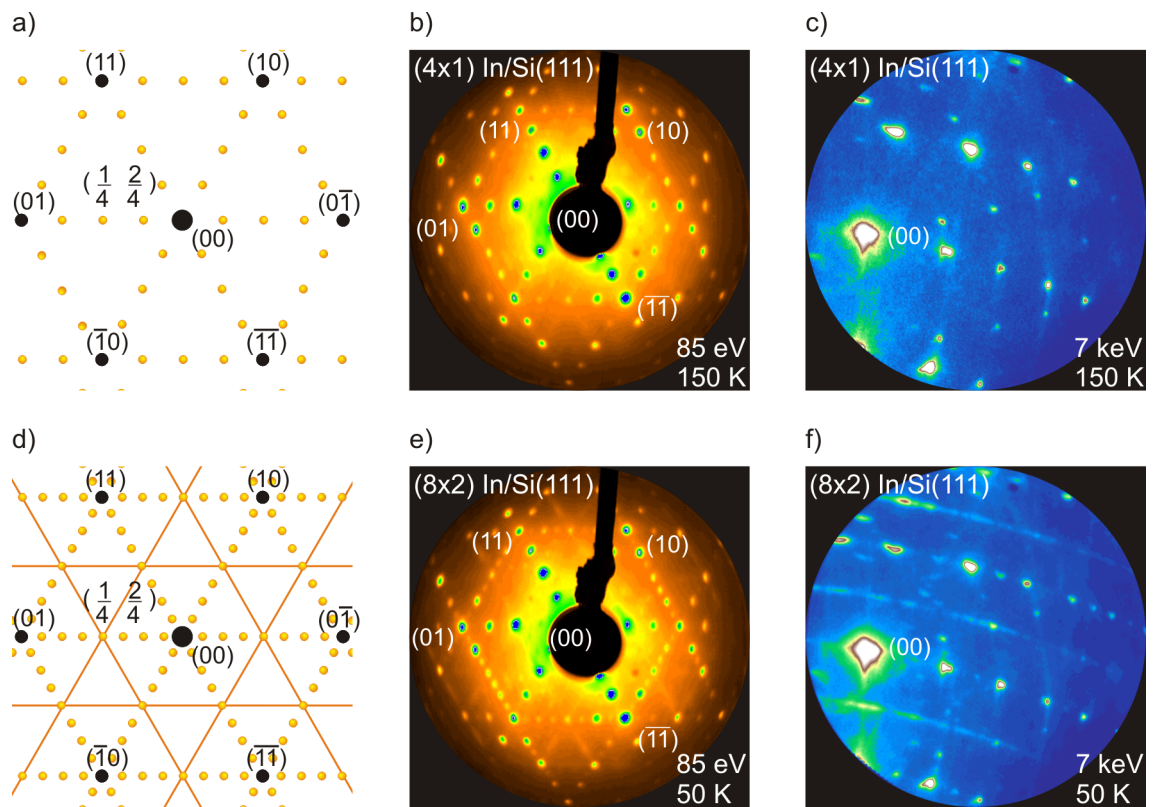


Abbildung 3.21: $(4 \times 1) - (8 \times 2)$ In/Si(111): a)- c) (4×1) und d)- f) (8×2) -Phase. Von links nach rechts sind jeweils schematisches LEED-Bild, gemessenes LEED-Bild und RHEED-Bild abgebildet. Es sind in e) und f) Streaks und keine scharfen Reflexe an den 2er-Positionen zu beobachten.

4 Ergebnisse und Diskussion

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der TR-RHEED Experimente präsentiert. Zunächst wird die Datenanalyse anhand der Modellsysteme Bi/Si(111) und Pb/Si(111) vorgestellt. An dieser Stelle werden auch die unterschiedlichen Möglichkeiten der Datenauswertung verglichen.

In Abschnitt 4.2 werden die Resultate für die Vibrationsanregung in Adsorbatsystemen erläutert. Es wurden Adsorbatsysteme mit einer Bedeckung von unter einer Monolage und Adsorbatsysteme mit über einer Monolage Bedeckung untersucht. Die Ergebnisse werden anhand eines Modelles diskutiert.

Neben der Vibrationsanregung wurden im Rahmen der vorliegenden Arbeit zusätzlich noch die Dynamik von Oberflächen-Phasenübergängen untersucht. Die hierzu gehörenden Ergebnisse und deren Interpretation sind in Abschnitt 4.3 zu finden.

4.1 Zeitaufgelöste Beugungsexperimente an Modellsystemen

Dünne Bismuth-Filme auf Si(111) und große, flache Blei-Inseln auf Si(111) dienen als Modellsysteme einerseits zur Veranschaulichung der Datenauswertung, andererseits werden sie jeden Tag zur Bestimmung und Optimierung des zeitlichen und räumlichen Überlapps genutzt.

4.1.1 Bi/Si(111)

Aus vorherigen Arbeiten an der TR-RHEED-Apparatur [38, 57, 69–71] ist bekannt, dass Bismuth eine geringe Oberflächen-Debye-Temperatur von $\Theta_{D, Surf} = (47 \pm 6)$ K besitzt und dadurch große Änderungen der Beugungsintensität bei Erwärmung, z. B. durch Anregung mit einem Laserpuls, zeigt. Zusätzlich ist bekannt, dass Bismuth auf Silizium geschlossene, glatte, epitaktische Filme bildet. Hierzu wurde folgendes Rezept entwickelt [60, 61]:

Deposition von 3 – 6 nm Bi bei 150 K und anschließendes kurzes Annealen auf 420 K und 10 Minuten bei 400 K. Schichtdicken über 6 nm können durch zusätzliches Aufdampfen bei 400 K erreicht werden. Dieses Rezept führt sowohl bei einem Si(001)-Substrat als auch bei Si(111) zu glatten, epitaktischen Filmen. In Abbildung 4.1 b) und c) sind LEED- und RHEED-Bilder von 6 nm Bi/Si(001) und in e) und f) von 5 nm Bi/Si(111) bei 90 K dargestellt.

Für die alltägliche Bestimmung des räumlichen Überlapps zwischen Pump- und Probestrahl wurden Bi-Filme bei Raumtemperatur oder bei tiefen Temperaturen mit anschließendem kurzen Annealen bis 400°C mit Direktstrom präpariert. Ein typisches RHEED-Bild eines solchen Filmes wurde in Abbildung 4.2 zur Veranschaulichung der Auswertung verwendet.

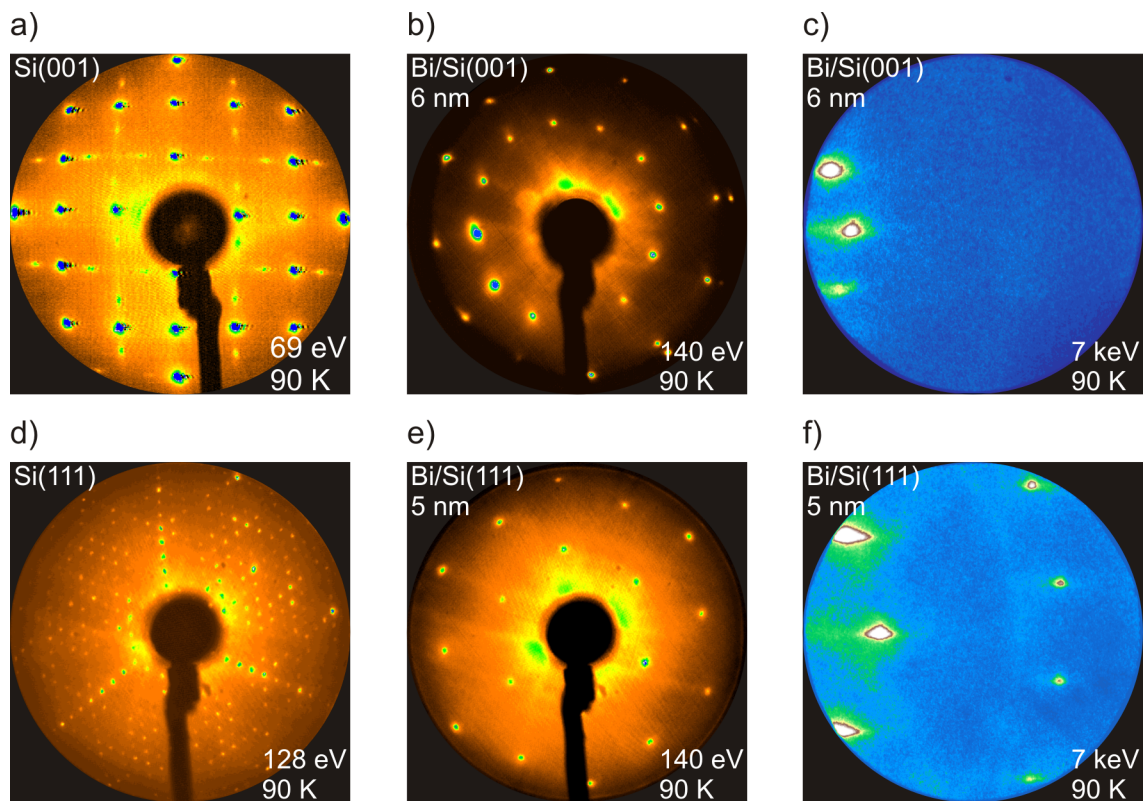


Abbildung 4.1: Bismuth: a) Si(001)-Substrat, b) LEED- und c) RHEED-Bild des darauf präparierten 6 nm dünnen Bi-Films. Es sind zwei um 90° gedrehte Domänen auf der Oberfläche vorhanden, daher 2×6 Reflexe im LEED-Bild b). d) Si(111)-Substrat, e) LEED- und f) RHEED-Bild des darauf präparierten 5 nm dünnen Bi-Films.

4.1.1.1 Auswertung zeitaufgelöster Messungen

Der gesamte Ablauf der zeitaufgelösten Messungen, wie das Verfahren der Delayline, das Öffnen und Schließen des Shutters im Pumpstrahl, die Aufnahme der Bilder von der CCD-Kamera und Mittelung über eine angegebene Anzahl von Bildern, wird durch ein Labview-Programm gesteuert. Zur Auswertung der Messdaten wird das Programm IGOR Pro der Firma Wavemetrics benutzt.

Um den Intensitätsverlauf eines oder mehrerer Beugungsreflexe in Abhängigkeit von der Position der Delayline zu bestimmen, stehen mehrere Möglichkeiten der Datenauswertung zur Verfügung. In allen Fällen werden zunächst die Beugungsbilder mit und ohne Pumpimpuls getrennt ausgewertet. Im Beugungsbild wird der zu analysierende Reflex mit Markern gekennzeichnet (in Abbildung 4.2 b) der rote Kasten).

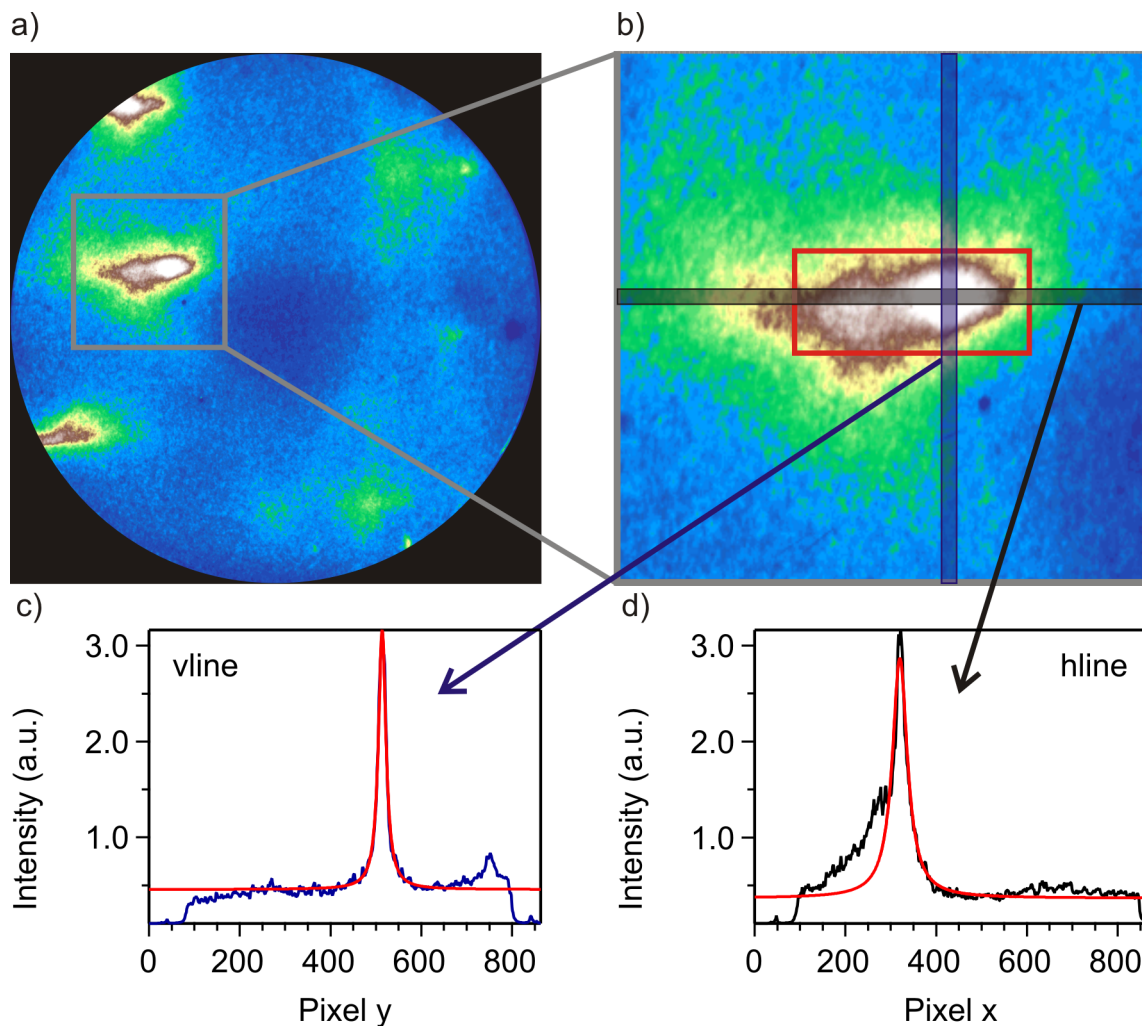


Abbildung 4.2: Skizze zur Veranschaulichung der Datenauswertung: a) Es wird im Beugungsbild ein Reflex markiert, wie in b) mit dem roten Kasten hervorgehoben. In der Variante avg wird die Intensität über den markierten Bereich aufsummiert und durch die Anzahl der Pixel geteilt. Innerhalb des markierten Bereiches in b) kann ein vertikales (vline) c) oder horizontales (hline) d) Linienprofil durch den Bereich mit maximaler Intensität gelegt und abgespeichert werden. Im nächsten Schritt wird in c) und d) an die Linienprofile ein Lorentzprofil angefitet (rote Kurven).

Folgende Möglichkeiten stehen zur Auswahl:

- Average (avg): Es wird für jede Delayzeit die Intensität im markierten Bereich (ROI) aufaddiert und durch die Anzahl der Pixel geteilt. Diese Möglichkeit eignet sich besonders für unregelmäßige Reflexformen. Ein Nachteil ist, dass auch die Hintergrundintensität des Beugungsbildes mit eingeht.
- Average mit Hintergrundabzug (avg_back): Um den Einfluss des Beugungsbild-Hintergrundes zu minimieren, wird hier zusätzlich über das gesamte Bild die Intensität aufaddiert und durch die Gesamtpixelanzahl geteilt. Dieser Wert wird von dem Average des Reflexes abgezogen.

- Maximum (max): Bei diesem Verfahren wird der maximale Intensitätswert im ROI bestimmt. Dies wurde in der vorliegenden Arbeit nicht verwendet.
- Horizontales Linienprofil (hline): Innerhalb des ROIs wird ein horizontales Linienprofil durch den Bereich mit maximaler Intensität gelegt und abgespeichert. Die Breite des Linienprofils in Pixeln kann variiert werden.
- Vertikales Linienprofil (vline): Wie hline, jedoch wird ein vertikales Linienprofil durch den Bereich mit maximaler Intensität gelegt.

Im Falle hline und vline müssen die erhaltenen Linienprofile noch weiter ausgewertet werden. Es wird eine Lorentz-Funktion, der Form:

$$I(x) = I_0 + \frac{A}{(x - B)^2 + C}, \quad (4.1)$$

an die Linienprofile, die für jede Delayzeit ermittelt wurden, angefitet. Dieser Vorgang ist in Abbildung 4.2 unten dargestellt. Als Ergebnis werden folgende Werte ausgegeben:

- $hfit = A/C$
- $wfit = 2 * \sqrt{C}$
- $posfit = B$
- $backfit = I_0$.

Diese Auswerteschritte werden sowohl für Bilder mit als auch ohne Pump-Puls ausgeführt. Im nächsten Schritt wird die berechnete Intensität mit Pump-Puls durch die ohne Pump-Puls geteilt, um die Werte so zu normieren und eventuelle Schwankungen durch die Delayline oder Laserintensitätsvariationen herauszurechnen. Aus diesem Grund befindet sich die Delayline im Strahlengang des Probe-Pulses und nicht wie üblich in dem des Pump-Pulses.

Der Intensitätsverlauf in Abhängigkeit der Delayzeit wird für einen 6 nm dünnen Bismuth-Film in Abbildung 4.3 für die Auswertung mit avg, avg_back, hline und vline gezeigt. Es ist deutlich zu erkennen, dass für negative Delayzeiten das Signal konstant bei 1 ist. Im zeitlichen Überlapp bricht die Intensität ein. Das Elektronensystem der Probe wird durch den Laserpuls angeregt (vgl. Abschnitt 1.2); es findet Elektron-Phonon-Kopplung statt, und die Probe wird warm, wodurch die Intensität der Beugungsreflexe abnimmt (Debye-Waller-Effekt). Dieser Anregungsprozess kann durch eine Exponentialfunktion mit einer Zeitkonstante τ_1 beschrieben werden.

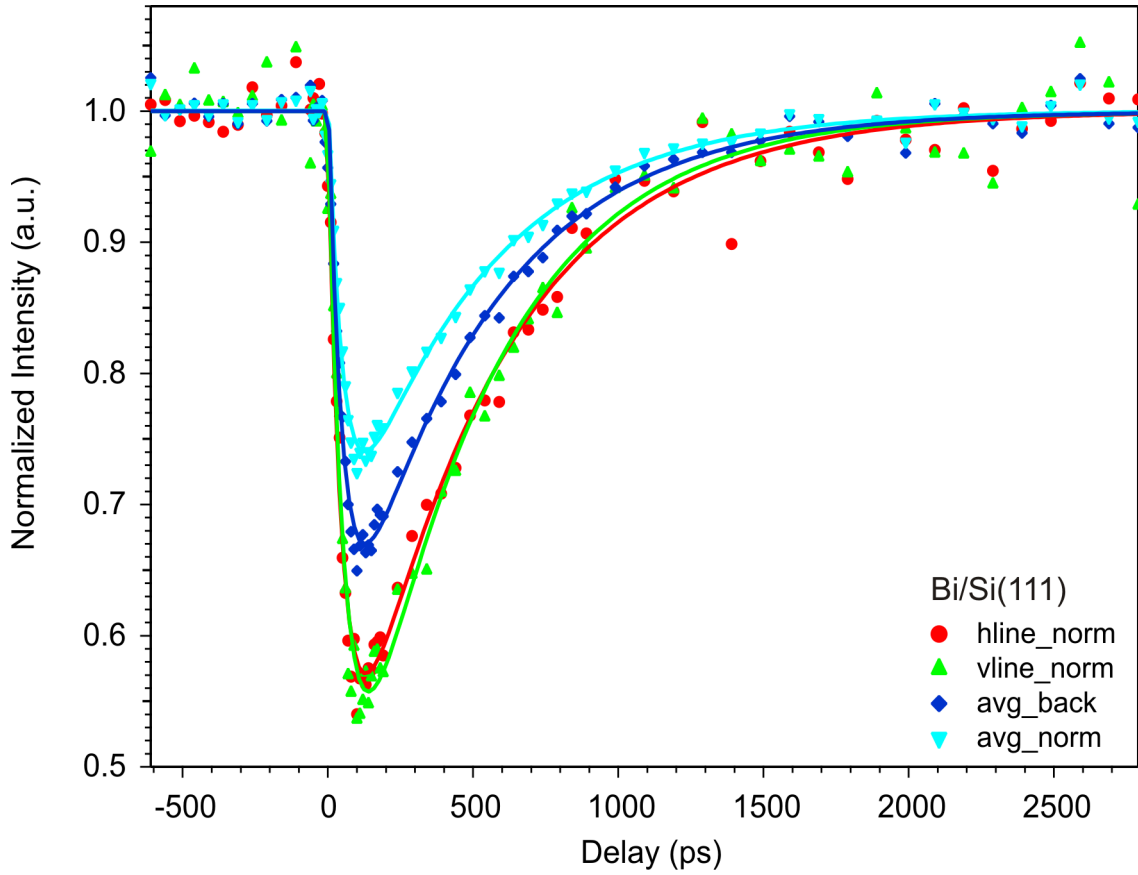


Abbildung 4.3: Vergleich der unterschiedlichen Auswertoptionen: Anhand des (00)-Reflexes für ca. 6 nm Bi/Si(111) werden die Unterschiede und Gemeinsamkeiten für die vier vorgestellten Auswertmöglichkeiten verglichen. Die durchgezogenen Linien sind durch einen Fit mit der Funktion 4.2 gegeben. Für alle vier Varianten ergeben sich im Rahmen der Genauigkeit die selben Zeitkonstanten.

In den meisten Experimenten, die in dieser Arbeit gezeigt werden, wird τ_1 durch das Velocity Mismatch (siehe Abschnitt 2.7) auf 40 ps begrenzt. Für positive Delayzeiten steigt die Beugungsintensität wieder auf 1 an. Dieser Abkühl- oder Abregprozess kann im einfachsten Fall, wie z. B. bei dem hier gezeigten Bismuth-Film, durch eine Exponentialfunktion mit einer Zeitkonstante τ_2 beschrieben werden. Mit diesen Annahmen ergibt sich daraus folgende phänomenologische Fitfunktion:

$$I(t) = \Theta(t - t_0)(I_1 - I_0)((1 - \exp(\frac{t_0 - t}{\tau_1})) * \exp(\frac{t_0 - t}{\tau_2})) + I_0. \quad (4.2)$$

Dabei ist t_0 der zeitliche Überlapp und $\Theta(t - t_0)$ die Heaviside-Funktion, die den Einschaltprozess also die Anregung mit dem Pumplaser zu $t = t_0$ beschreibt. $(I_1 - I_0)$ gibt die Intensitätsänderung von der Startintensität I_0 aus an. Die erste Exponentialfunktion $(1 - \exp(\frac{t_0 - t}{\tau_1}))$ beschreibt den Anregungsprozess, die zweite $\exp(\frac{t_0 - t}{\tau_2})$ die Abregung.

In Abbildung 4.3 sind alle vier Verfahren (außer max) im Vergleich dargestellt: Wie zu erwarten be-

schreibt avg den Einbruch der Intensität nicht gut, da Hintergrundeffekte mit in das Signal eingehen. Bereits durch den einfachen Hintergrundabzug, der bei avg_back durchgeführt wird, nähert sich ΔI dem Einbruch in den hline- und vline-Kurven an. Folgende Werte liefert die Fitfunktion für die unterschiedlichen Auswerteverfahren:

fit_hline_norm:

$$\begin{aligned}\Delta I &= 0.622 \pm 0.025 \\ \tau_1 &= (58.1 \pm 5.55) \text{ ps} \\ \tau_2 &= (502.71 \pm 26.6) \text{ ps}\end{aligned}$$

fit_vline_norm:

$$\begin{aligned}\Delta I &= 0.692 \pm 0.045 \\ \tau_1 &= (69.169 \pm 9.18) \text{ ps} \\ \tau_2 &= (458.64 \pm 33.6) \text{ ps}\end{aligned}$$

fit_avg_norm:

$$\begin{aligned}\Delta I &= 0.374 \pm 0.013 \\ \tau_1 &= (54.18 \pm 4.67) \text{ ps} \\ \tau_2 &= (482.63 \pm 20.8) \text{ ps}\end{aligned}$$

fit_avg_back:

$$\begin{aligned}\Delta I &= 0.474 \pm 0.016 \\ \tau_1 &= (54.209 \pm 4.63) \text{ ps} \\ \tau_2 &= (485.61 \pm 20.7) \text{ ps}.\end{aligned}$$

Diesen Daten kann entnommen werden, dass - auch wenn die avg_back-Auswertung einen kleineren Einbruch als hline und vline liefert - die gefitteten Zeitkonstanten im Rahmen der Fehler jedoch gut übereinstimmen. Sofern nichts anderes angegeben wird, werden alle weiteren Auswertungen mit der Methode avg_back durchgeführt. In Abbildung 4.2 d) ist gut zu erkennen, warum für die Auswertung der zeitaufgelösten Daten der Adsorbatsysteme ausschließlich die Methode avg_back verwendet wird: Sobald ein Beugungsreflex durch eine Lorentzfunktion nicht gut beschrieben werden kann, ist diese Auswertemethode unzureichend. In der vorliegenden Arbeit ist das bei nahezu jedem untersuchten System der Fall. Ein extremes Beispiel ist das Blei-Adsorbatsystem mit 4/3 ML Bedeckung, das in Abschnitt 3.3 und 4.2.1 beschrieben wird. Auch wenn z. B. durch einen Phasenübergang die Intensität eines Beugungsreflexes vollständig auf das Hintergrundniveau zurückgeht, ist es nicht möglich eine Auswertung mit hline oder vline durchzuführen. Der so bestimmte transiente Intensitätsverlauf wird mit der phänomenologischen Fitfunktion 4.2 beschrieben. Eine Ausnahme bilden die Daten in Abschnitt 4.2.1 und folgenden, für die eine Erweiterung der Funktion eingeführt wird.

4.1.2 Pb/Si(111)

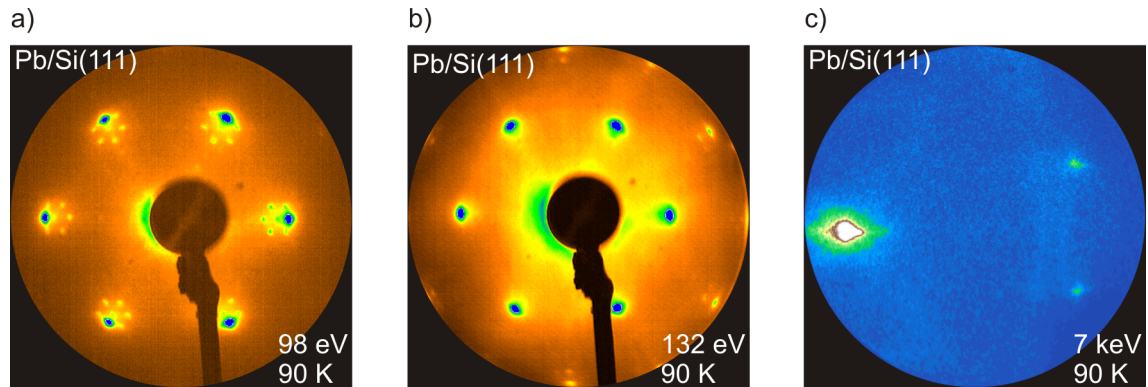


Abbildung 4.4: Pb/Si(111): a), b) LEED- und c) RHEED-Bilder eines bei 150 K aufgedampften und kurz annealten Pb-Films. In a) sind zusätzlich zu den Blei-Reflexen noch schwache Beugungsreflexe der Si(7 × 7)-Rekonstruktion sichtbar. Die Blei-Reflexe sind azimuthal ausgedehnt.

Wie bereits aus den Diplomarbeiten von Tobias Pelka und Paul Schneider bekannt [95, 110], eignet sich auch Blei auf Si(111) zur Bestimmung des zeitlichen und räumlichen Überlapps. Folgende Rezepte werden verwendet:

- Rezept 1: Blei wurde bei 145 K auf Si(111)(7 × 7) aufgebracht und anschließend bis 300 K annealed.
- Rezept 2: Alternativ kann Blei bei tiefen Temperaturen deponiert und anschließend kurz mit Direktstrom auf 400°C erwärmt werden.

Die so präparierten Filme sind nicht geschlossen, sondern bestehen aus großen, flachen Inseln. In den LEED-Bildern in Abbildung 4.4 a) und b) sind zusätzlich zu den Blei-Reflexen noch schwache Reflexe der Si(7 × 7)-Rekonstruktion sichtbar. Die Blei-Reflexe sind außerdem nicht scharf, sondern azimuthal ausgedehnt. Diese Ausdehnung wird durch eine Fehlordnung von 3-dimensionalen Blei-Inseln auf der Oberfläche hervorgerufen [97].

Wird Blei direkt bei Raumtemperatur deponiert, so besteht die Möglichkeit, dass sich ein heterogenes System bildet. In den LEED-Bildern sind sowohl ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)- als auch (1 × 1)-Reflexe sichtbar. Zusätzlich wurden Experimente in einem LEEM (Low Energy Electron Microscope, Niederenergetisches Elektronenmikroskop) durchgeführt, um das Wachstum auf der Oberfläche direkt im Realraum zu beobachten. In Abbildung 4.5 c) ist eine Aufnahme (PEEM-Modus, Photoemissions Elektronenmikroskop) aus diesen Experimenten dargestellt. Die Aufnahme wurde nach kurzer Blei-Deposition bei 300 K aufgenommen. Es konnte zusätzlich mit μ -Diffraction (LEED an einem im PEEM-Bild vorher ausgewählten kleinen Bereich der Oberfläche) nachgewiesen werden, dass die hellen Bereiche die unrekonstruierten Pb-Inseln sind und dass der graue Bereich eine ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)-rekonstruierte Wetting-Lage ist (siehe schematische Skizze in Abbildung 4.5 c)). Die Pb-Inseln besitzen eine größere Gitterkonstante als die Wetting-Lage.

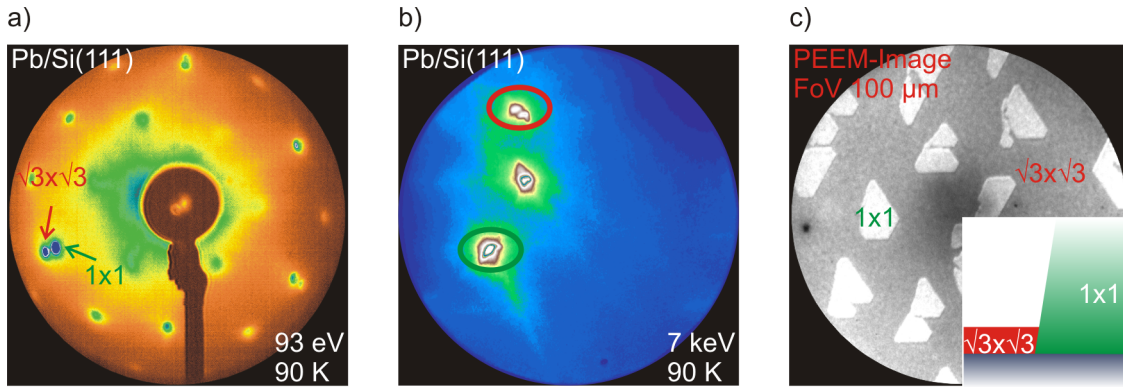


Abbildung 4.5: Pb/Si(111) Heterosystem: Bei Blei-Deposition bei Raumtemperatur bildet sich ein Heterosystem aus einer $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -rekonstruierten Wetting-Lage und (1×1) -rekonstruierten Inseln, siehe Inset in Abbildung c). In den a) LEED- und b) RHEED-Bildern sind sowohl $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ - als auch (1×1) -Reflexe sichtbar. c) PEEM-(Photoemissionselektronenmikroskop)-Aufnahme nach Blei-Deposition bei 300 K auf Si(111)(7×7). Es konnte zusätzlich mit μ -Diffraction („ortsaufgelöstem“ LEED) nachgewiesen werden, dass die hellen Bereiche unrekonstruiert und der graue Bereich $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -rekonstruiert sind. Die Wetting-Lage besitzt eine kleinere Gitterkonstante als die Inseln. Eine vereinfachte Skizze eines Querschnitts durch das Heterosystems ist im Inset in c) dargestellt.

Im Folgenden wurden die Blei-Filme mit einem der ersten beiden Rezepten präpariert und zur Bestimmung des räumlichen und zeitlichen Überlapps sowie - für die Blei-Adsorbatsysteme - teilweise als Ausgangsfläche für die Herstellung von rekonstruierten Oberflächen verwendet.

In Abbildung 4.6 wird eine zeitaufgelöste Messung an einem Blei-Film, bei einer Basistemperatur von 90 K und einer Anregungsfluenz von 1.5 mJ/cm^2 , gezeigt. Auch hier sind noch einmal alle vier möglichen Auswerteverfahren aus Abschnitt 4.1.1.1 dargestellt. Wie zuvor ist zu erkennen, dass avg und avg_back einen kleineren Intensitätseinbruch liefern als hline und vline. Folgende Werte liefert die Fitfunktion für die unterschiedlichen Auswerteverfahren:

fit_hline_norm:

$$\begin{aligned}\Delta I &= 0.665 \pm 0.016 \\ \tau_1 &= (21.25 \pm 3.13) \text{ ps} \\ \tau_2 &= (533.53 \pm 21.6) \text{ ps}\end{aligned}$$

fit_vline_norm:

$$\begin{aligned}\Delta I &= 0.495 \pm 0.045 \\ \tau_1 &= (18.17 \pm 4.78) \text{ ps} \\ \tau_2 &= (584.05 \pm 43.8) \text{ ps}\end{aligned}$$

fit_avg_norm:

$$\begin{aligned}\Delta I &= 0.337 \pm 0.006 \\ \tau_1 &= (16.25 \pm 2.17) \text{ ps} \\ \tau_2 &= (523.31 \pm 18.3) \text{ ps}\end{aligned}$$

fit_avg_back:

$$\begin{aligned}\Delta I &= 0.412 \pm 0.008 \\ \tau_1 &= (16.6 \pm 2.14) \text{ ps} \\ \tau_2 &= (502.6 \pm 17.2) \text{ ps}.\end{aligned}$$

Die Zeitkonstanten sind auch hier unabhängig von der Auswertungsvariante.

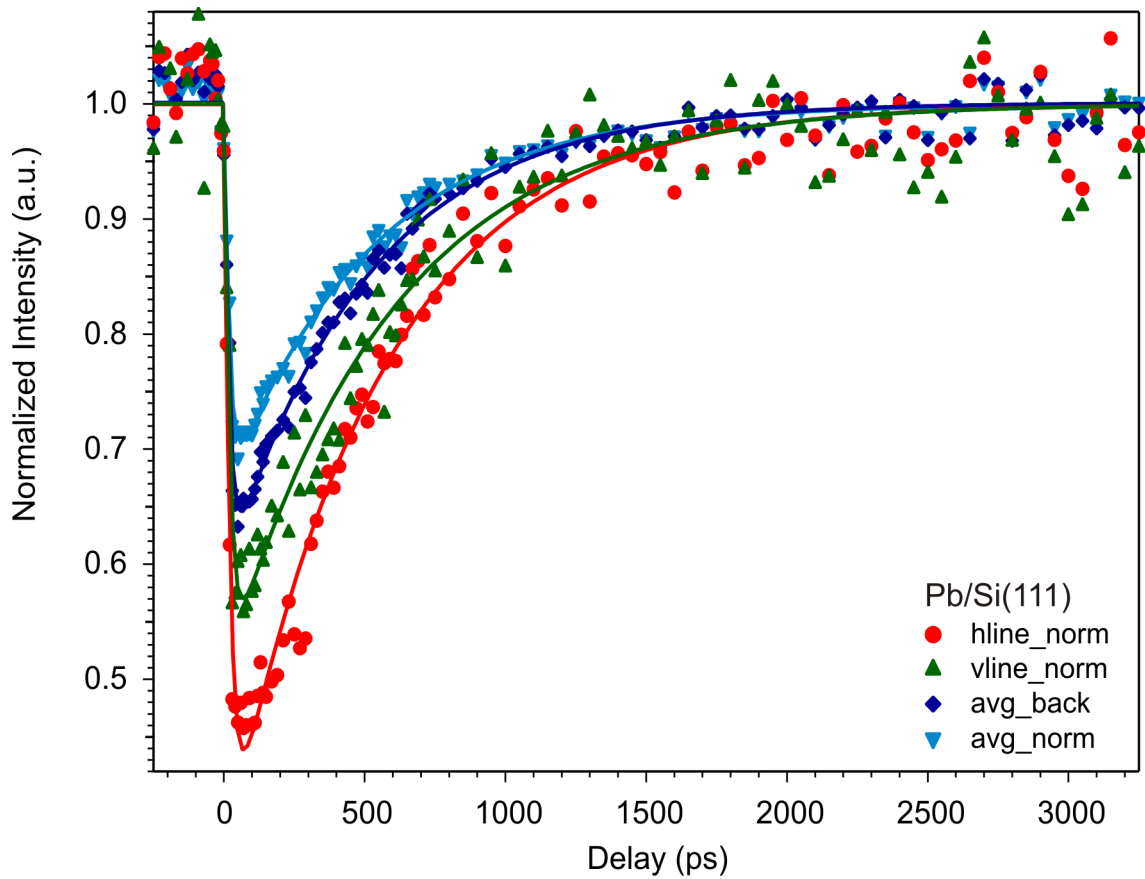


Abbildung 4.6: Pb/Si(111): Zeitaufgelöste Messung an einem Blei-Film bei 90 K und 1.5 mJ/cm^2 . Es wurde der (00)-Reflex ausgewertet. Auch hier sind alle vier möglichen Auswerteverfahren dargestellt. Die durchgezogenen Linien sind durch einen Fit mit der Funktion 4.2 gegeben. Die Zeitkonstanten stimmen für alle vier Varianten im Rahmen der Genauigkeit überein.

Desweiteren wurde die Abkühlzeitkonstante τ_2 für Blei-Filme in Abhängigkeit der deponierten Bleimenge analysiert. Während sich die Intensitätsänderung mit der angebotenen Bleimenge linear verhält, ändert sich die Zeitkonstante weniger stark. Bei einem Vervierfachen der Bleimenge steigt bspw. τ_2 nur von 350 ps auf 540 ps an. Dieses Verhalten ist darauf zurückzuführen, dass die Blei-Filme nicht geschlossen sind: Wird eine größere Menge Blei auf die Oberfläche gebracht, so wachsen die Blei-Inseln in alle 3 Raumrichtungen gleichmäßig. Es wurde der (00)-Reflex ausgewertet, zu dessen Intensität das Siliziumsubstrat, das nicht angeregt wird, auch beiträgt. Bei Zunahme der mit Blei bedeckten Fläche nimmt somit der Intensitätseinbruch linear zu. Die Höhe der Inseln steigt bei Deposition jedoch nicht linear sondern $\sqrt[3]{}$ -förmig. Die Zeitkonstante kann bei einem Heterosystem aus einem dünnen geschlossenen Film und dem Substrat als proportional zur Schichtdicke beschrieben werden (detaillierte Beschreibung in [39]). Im Fall der Blei-Inseln zeigt die Zeitkonstante in Abhängigkeit von der deponierten Blei-Menge somit ein $\sqrt[3]{}$ -förmiges Verhalten (vgl. [110]).

4.1.2.1 Auswertung statischer Messungen

Aus sogenannten statischen Messungen im thermischen Gleichgewicht, in denen der Verlauf der Beugungsintensität in Abhängigkeit der Probestemperatur aufgezeichnet wird, kann der Debye-Waller-Faktor und die Oberflächen-Debye-Temperatur bestimmt werden. Dazu wird die Probestemperatur mit der Temperaturregelung von Cryovac durch Regelung der Heizung und des Kühlmittelflusses konstant gehalten. In Abbildung 4.7 ist als Beispiel eine statische Messung an einem dünnen Pb-Film auf Si(111) vorgestellt. Für diese Kurve wurde die Intensität des (00)-Reflexes beim Aufheizen der Probe von 90 auf 315 K und beim Abkühlen zurück auf 90 K alle 5 K gemessen. Die gezeigte Kurve ist die Mittelung aus Hin- und Rückweg.

Wie in Abschnitt 1.1.2.3 gezeigt, hängt die Intensität eines Beugungsreflexes von der Temperatur ab. Mit dem Debye-Waller-Faktor aus Gleichung 1.51 wird das Temperaturverhalten beschrieben. Für die Beugung an Oberflächen geht, wie dort bereits erwähnt, die Oberflächen-Debye-Temperatur in den Debye-Waller-Faktor $2M$ ein. Im Folgenden wird wie in Abschnitt 1.1.5 nur der „Null-Phononen“-Beitrag $I_{zero}(2M) = e^{-2M}$ betrachtet.

Aus einem exponentiellen Fit der Form $I_n(T) = I_{n,0}e^{-2MT}$ an den Intensitätsverlauf in Abhängigkeit der Temperatur lässt sich $2M$ bestimmen. Im gezeigten Beispiel ergibt sich $2M = 9.9 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$. Mit der Formel 1.51 ergibt sich somit für einen dünnen, nicht geschlossenen Blei-Film auf Si(111) eine Oberflächen-Debye-Temperatur von $(37 \pm 6) \text{ K}$.

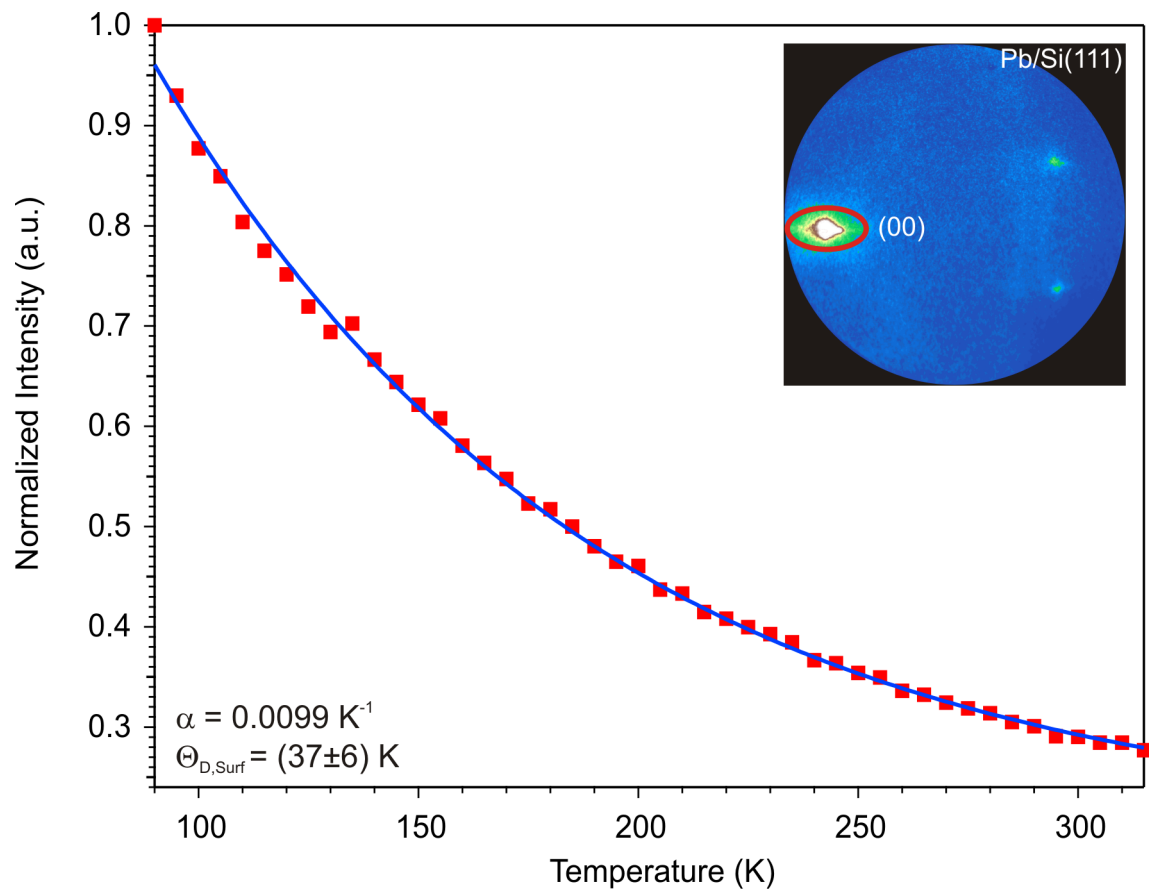


Abbildung 4.7: Bestimmung der Oberflächen-Debye-Temperatur für einen dünnen Pb-Film auf Si(111) in einem statischen Experiment. Aus dem exponentiellen Fit (blaue, durchgezogene Linie) ergibt sich eine Oberflächen-Debye-Temperatur von $(37 \pm 6) \text{ K}$.

4.2 Vibrationsanregung in Adsorbatsystemen auf Silizium

Wie schnell kühlt eine einzelne Lage Atome nach Anregung mit einem ultrakurzen Laserpuls ab? Diese Frage stellte sich nach den TR-RHEED-Experimenten zum Wärmetransport in Schichtsystemen [38, 39, 56, 69–71]. In der Dissertation von Anja Hanisch-Blicharski sind die Ergebnisse für dünne Bi-Filme auf Silizium-Substraten zusammengefasst: Mit theoretischen Modellen (AMM und DMM) kann die Wärmeübergangswahrscheinlichkeit und damit der Grenzflächen-Wärmewiderstand (thermal boundary resistance, R_K) für Schichtsysteme bestimmt werden. Für ein konstantes R_K ist die Abkühlzeitkonstante linear abhängig von der Schichtdicke. Diese Modelle, das AMM und DMM, sind jedoch Volumenmodelle. Ab welcher Schichtdicke bricht diese Vorstellung zusammen? Kühlt eine Monolage nach Laseranregung „sofort“ wieder ab? Sind die Abweichungen, die für Bi/Si(001) beobachtet wurden [39] (konstantes Abkühlverhalten unter 6 nm), ein Indiz dafür, dass Monolagen sehr langsam abkühlen? Ist das Abkühlverhalten von der Rekonstruktion auf der Oberfläche abhängig? Hängt die Zeitkonstante von der Anregungsleistung oder der Substrattemperatur ab?

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden unterschiedliche Adsorbatsysteme untersucht. Sehr ausführlich wurden Blei-Adsorbatsysteme analysiert. Blei hat, wie Bismuth, eine große atomare Masse und eine niedrige Volumen-Debye-Temperatur $\Theta_D = 88$ K, was zu einem starken Einfluss der Temperatur auf die Reflexintensität in Beugungsexperimenten führt. Zudem weist es in einem Bedeckungsbereich von 0.3 bis 1.3 Monolagen auf Silizium(111) verschiedene Rekonstruktionen auf [18], die rekonstruktionsabhängige Messungen ermöglichen. Zur Klärung der oben stehenden Fragen wurden im Rahmen dieser Arbeit Präparationsrezepte für drei verschiedene Rekonstruktionen von Blei auf Silizium(111) entwickelt. Alle Rekonstruktionen wurden anhand von statischen Messungen charakterisiert. Zudem wurden zeitaufgelöste Messungen zur Untersuchung des Abkühlverhaltens durchgeführt. Dabei erfolgte insbesondere eine Untersuchung zur Abhängigkeit von der Anregungsfluenz sowie der Proben temperatur. Prof. Dr. Peter Kratzer und Dr. Sung Sakong (Universität Duisburg-Essen) haben erste Berechnungen zu einem der untersuchten Systeme durchgeführt [104]. Mit Hilfe dieser Berechnungen und einem Volumen-Modell für den Wärmetransport in Heterosystemen (DMM) werden abschließend Erklärungsansätze zu den Ergebnissen geliefert. Weiterhin wurde - als Fortsetzung der Schichtdickenabhängigkeit von Bi/Si(111) - 1 ML Bi/Si(111) präpariert. Zusätzlich wurden zeitaufgelöste Experimente an Silber- und Indium-Monolagen auf Si(111) durchgeführt; auch diese Elemente haben eine große atomare Masse und eine niedrige Debye-Temperatur im Vergleich zu Silizium, wodurch sie sich für die TR-RHEED-Experimente besonders eignen. Indium weist zudem einen Phasenübergang auf, der im folgenden Kapitel ausführlich untersucht wird.

4.2.1 $\text{Si}(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{Pb}/\text{Si}(111)$

Präparation

Die $\text{Si}(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{Pb}/\text{Si}(111)$ -Rekonstruktion wird durch Aufdampfen von Blei bei 90 K auf ein frisch flash-annealtes $\text{Si}(111)(7 \times 7)$ -Substrat und anschließendes kurzes Ausheilen bei 420°C präpariert. Die Annealtemperatur wird durch einen Stromfluß durch die Probe eingestellt, während der Manipulator und Probenhalter bei einer Temperatur von 90 K verbleiben. Durch dieses Vorgehen wird die Präparationszeit und damit die Adsorption von Restgas-Atomen auf die Probe minimiert. Es wurden jeweils vor und nach den Messungen LEED-Bilder aufgenommen, um die Qualität der Oberfläche zu überprüfen.

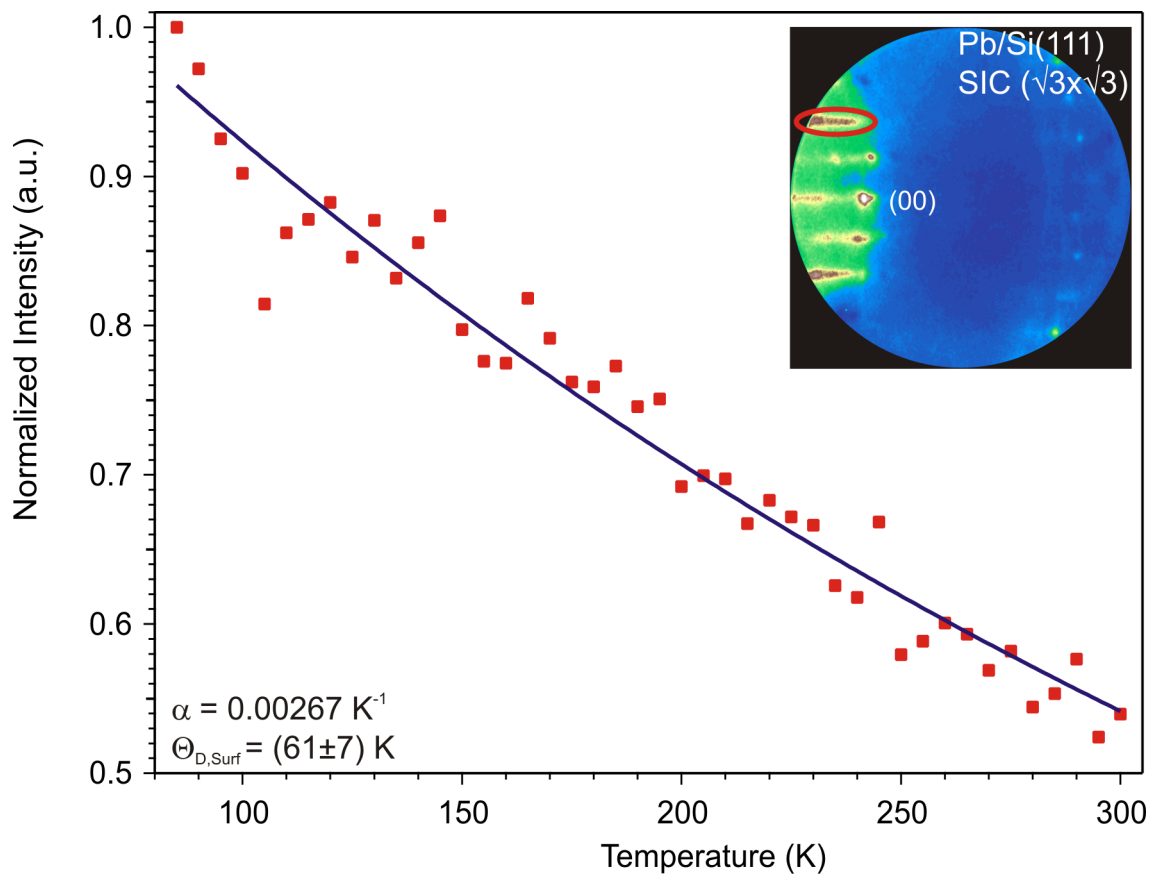


Abbildung 4.8: $\text{Si}(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{Pb}/\text{Si}(111)$: Bestimmung der Oberflächen-Debye-Temperatur in einem statischen Experiment. Die gezeigten Datenpunkte ergeben sich aus der Reflexintensität des im Inset markierten Überstruktur-Reflexes gemittelt über Hin- und Rückweg. Aus dem exponentiellen Fit (blaue, durchgezogene Linie) ergibt sich eine Oberflächen-Debye-Temperatur von $(61 \pm 7) \text{ K}$.

Statische Messungen

In Abbildung 4.8 ist die Temperaturabhängigkeit der Beugungsintensität exemplarisch für einen Nebenreflex der $\text{SiC}(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -Rekonstruktion von $\text{Pb/Si}(1\ 1\ 1)$, zusammen mit dem exponentiellen Fit aufgetragen. Die für die dargestellten Graphen ausgewerteten Reflexe sind im Weiteren jeweils in einem Beugungsbild als Inset markiert. Bei der Markierung handelt es sich nur um eine graphische Verdeutlichung und nicht um die exakten Grenzen aus der Auswertung. Es wurden nur Bereiche ausgewertet, die gesichert zum Beugungsbild gehören. Über vier Überstruktur-Reflexe gemittelt ist der Wert der Oberflächen-Debye-Temperatur $61 \pm 7\text{ K}$. Der (00) -Reflex wurde bei der Berechnung der Oberflächen-Debye-Temperatur nicht berücksichtigt, da die Reflexintensität der Pb-Inseln in den (00) -Reflex mit eingeht.

Zeitaufgelöste Messungen

An der $\text{SiC}(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -Rekonstruktion wurden zeitaufgelöste RHEED-Experimente in Abhängigkeit von der Anregungsfluenz, der Basistemperatur und des Einfallswinkels durchgeführt. Da die Reflexe der $\text{SiC}(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ „gestreift“ sind, fand für alle Daten eine Auswertung mit der bereits in Abschnitt 4.1.1.1 vorgestellten Prozedur `avg_back` statt. Als Beispiel ist in Abbildung 4.9 das Verhalten eines Reflexes der $\text{SiC}(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -Rekonstruktion in einer Messung bei 90 K und mit einer Anregungsfluenz von 3.4 mJ/cm^2 dargestellt. Der ausgewertete Reflex ist im RHEED-Bild markiert. Die Reflexe werden im weiteren Verlauf der Arbeit als 1, 2, 3 und 4 bezeichnet, wie in Abbildung 4.9 dargestellt. Es ist zu erkennen, dass sich der Verlauf der Datenpunkte nicht mehr mit der in Abschnitt 4.1.1.1 vorgestellten Fitfunktion 4.2 (in der Abbildung grau-gestrichelt dargestellt) beschreiben lässt. Sowohl der schnelle Intensitätsanstieg direkt nach dem zeitlichen Überlapp als auch das Abkühlverhalten für lange Zeiten werden nicht hinreichend gut wiedergegeben. Aus diesem Grund wurde eine erweiterte phänomenologische Fitfunktion verwendet:

$$I(t) = \Theta(t - t_0)(I_1 - I_0)(1 - \exp \frac{t_0 - t}{\tau_1})(A * \exp \frac{t_0 - t}{\tau_2} + (1 - A) * \exp \frac{t_0 - t}{\tau_3}) + I_0. \quad (4.3)$$

In dieser Fitfunktion wird das Abregeverhalten durch zwei exponentielle Faktoren mit den Zeitkonstanten τ_2 und τ_3 beschrieben. A und $(1 - A)$ geben die jeweilige Amplitude an. In der Abbildung 4.9 ist das Ergebnis dieser Fitfunktion in rot dargestellt. Es ergeben sich folgende Werte:

$$\begin{aligned} A &= 0.778 \\ \tau_1 &= 40\text{ ps} = \text{const} \\ \tau_2 &= (100 \pm 17)\text{ ps} \\ \tau_3 &= (4497 \pm 2030)\text{ ps}. \end{aligned}$$

Die Zeitkonstante für den Anregungsprozess wurde bei $\tau_1 = 40\text{ ps}$ konstant gehalten, da das Velocity Mismatch ein festes Minimum darstellt (vgl. Abschnitt 2.7). Im Folgenden werden ausschließlich die Zeitkonstanten für das Abregeverhalten betrachtet.

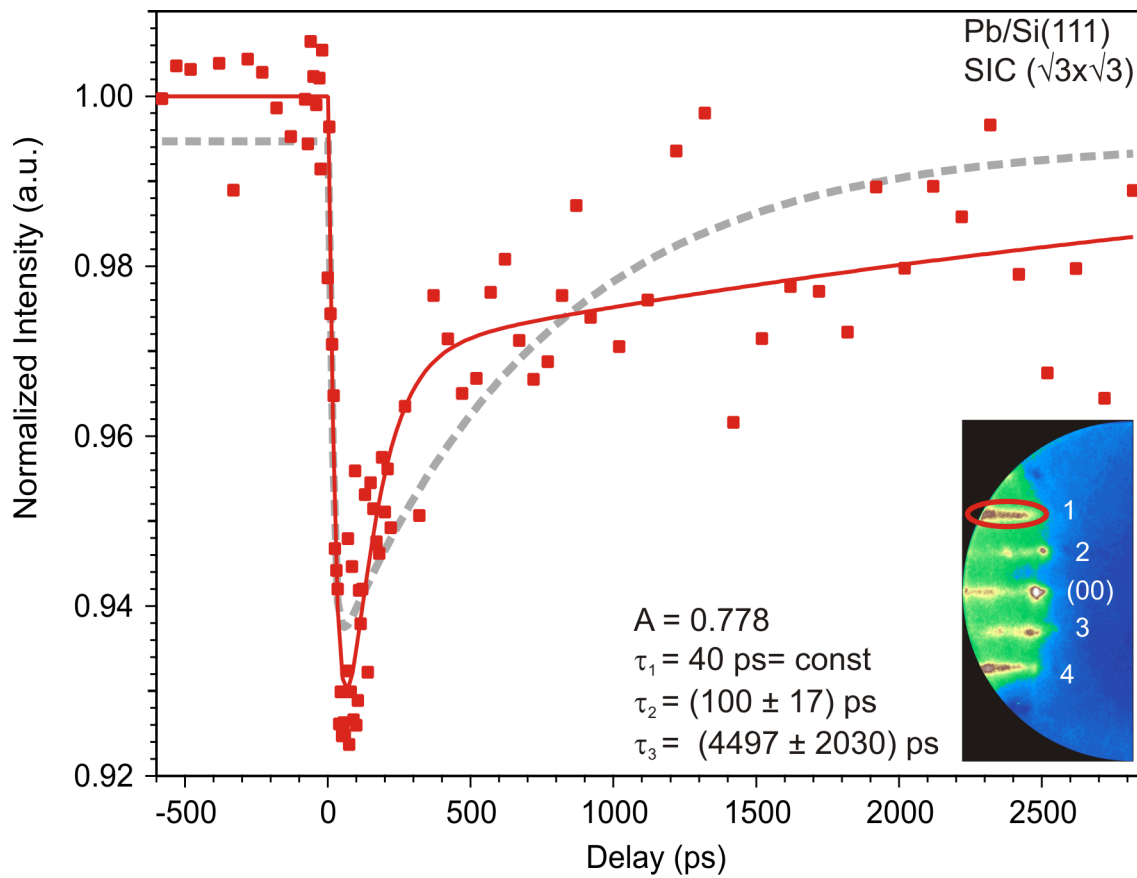


Abbildung 4.9: Zeitaufgelöste Messung an SIC($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)Pb/Si(111) bei 90 K und einer Anregungsfluenz von 3.4 mJ/cm^2 . Es ist die Intensität für den markierten Reflex aufgetragen. Die graue, gestrichelte Linie ist ein Fit an die Datenpunkte mit Funktion 4.2. Der Verlauf der Datenpunkte wird deutlich besser durch die rote Linie wiedergegeben. Diese Fitfunktion 4.3 berücksichtigt zwei Zeitkonstanten für das Abkühlverhalten.

Eine nähere Betrachtung des Intensitätsverlaufes für die vier im Beugungsbild durchnummerierten Reflexe zeigt, dass sich die Intensität vergleichbar verhält und die Ergebnisse der Fits innerhalb der Fehler sehr gut übereinstimmen:

Reflex-Nr.	$\Delta I (\%)$	A	$\tau_2 (\text{ps})$	$\tau_3 (\text{ps})$
1	13.9	0.778	100 ± 17	4497 ± 2030
2	15.4	0.826	104 ± 19	4905 ± 3530
3	11.2	0.811	107 ± 21	3664 ± 2110
4	19.4	0.834	67 ± 9	2725 ± 845

Tabelle 4.1: Zeitaufgelöste Messung an SIC($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)Pb/Si(111) bei 90 K und einer Anregungsfluenz von 3.4 mJ/cm^2 . Die Fitergebnisse für alle vier Nebenreflexe wurden mit Hilfe der Funktion 4.3 erstellt.

Für die weitere Betrachtung der Daten wurde aus diesem Grund zur Verbesserung der Statistik über

die vier Nebenreflexe gemittelt. In Abbildung 4.10 ist der Intensitätsverlauf für die gemittelten Daten dargestellt. Der Fit (rote Linie) ergibt folgende Parameter:

$$\begin{aligned} A &= 0.810 \\ \tau_1 &= 40 \text{ ps} = \text{const} \\ \tau_2 &= (94 \pm 10) \text{ ps} \\ \tau_3 &= (3874 \pm 1200) \text{ ps}. \end{aligned}$$

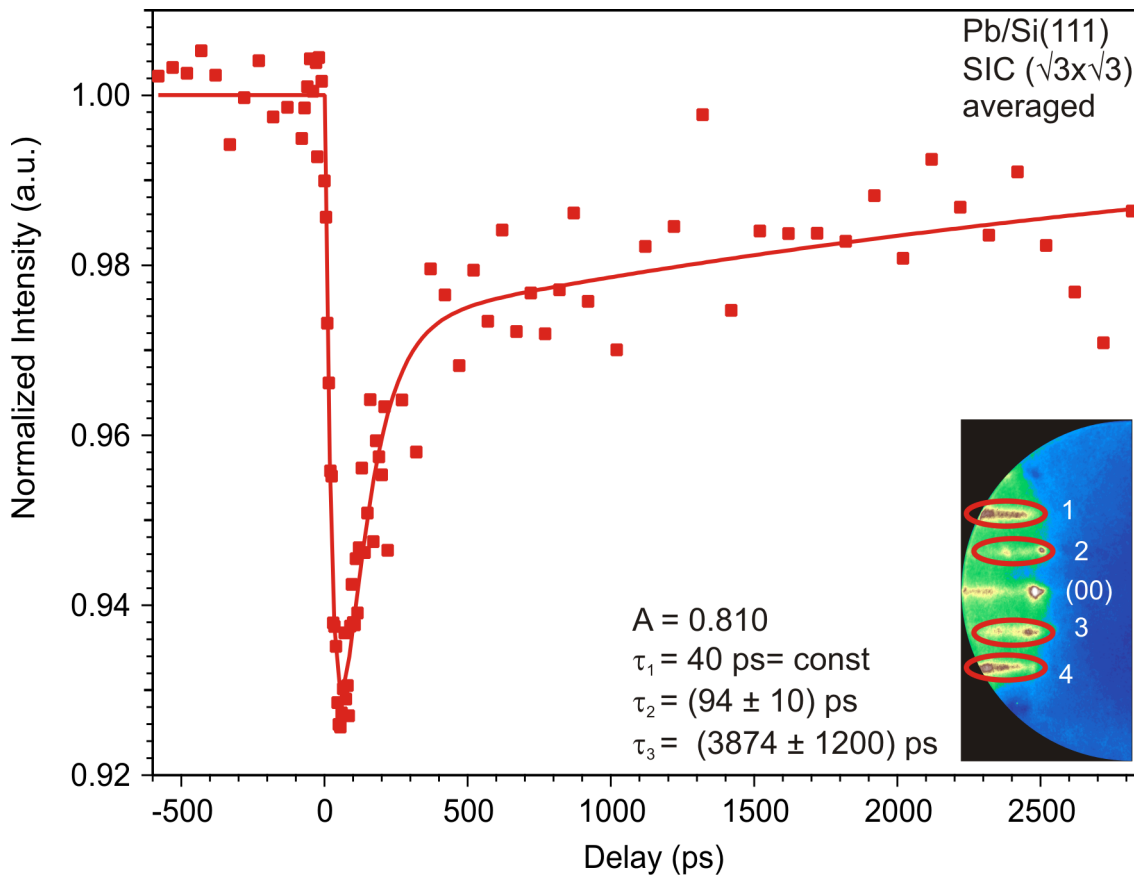


Abbildung 4.10: Zeitaufgelöste Messung an SIC($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)Pb/Si(111) bei 90 K und einer Anregungsfluenz von 3.4 mJ/cm². Zur Verbesserung der Statistik wird im weiteren Verlauf über die vier markierten Überstruktur-Reflexe gemittelt.

Es wird nur das Verhalten für die Nebenreflexe betrachtet, da in die Hauptreflexe, insbesondere den (00)–Reflex, zusätzlich zur Rekonstruktion auch Beiträge aus (bei der Präparation verbleibenden) Blei-Inseln und dem Substrat eingehen. Durch geringe Abweichungen in der Probenpräparation können teilweise nur wenige Blei-Inseln vorhanden sein, dann stimmt die Messkurve für den (00)–Reflex mit denen für die Nebenreflexe näherungsweise überein. Bei einer anderen Probe können noch rest-

liche kleine, hohe Inseln auf der Oberfläche verbleiben, weshalb das Signal der Rekonstruktion durch ein Signal für Blei-Inseln (vgl. 4.6) überlagert wird. Um eine Verfälschung der Ergebnisse durch diese Effekte auszuschließen, werden die Hauptreflexe in den weiteren Betrachtungen nicht berücksichtigt.

Fluenzabhängige Messungen

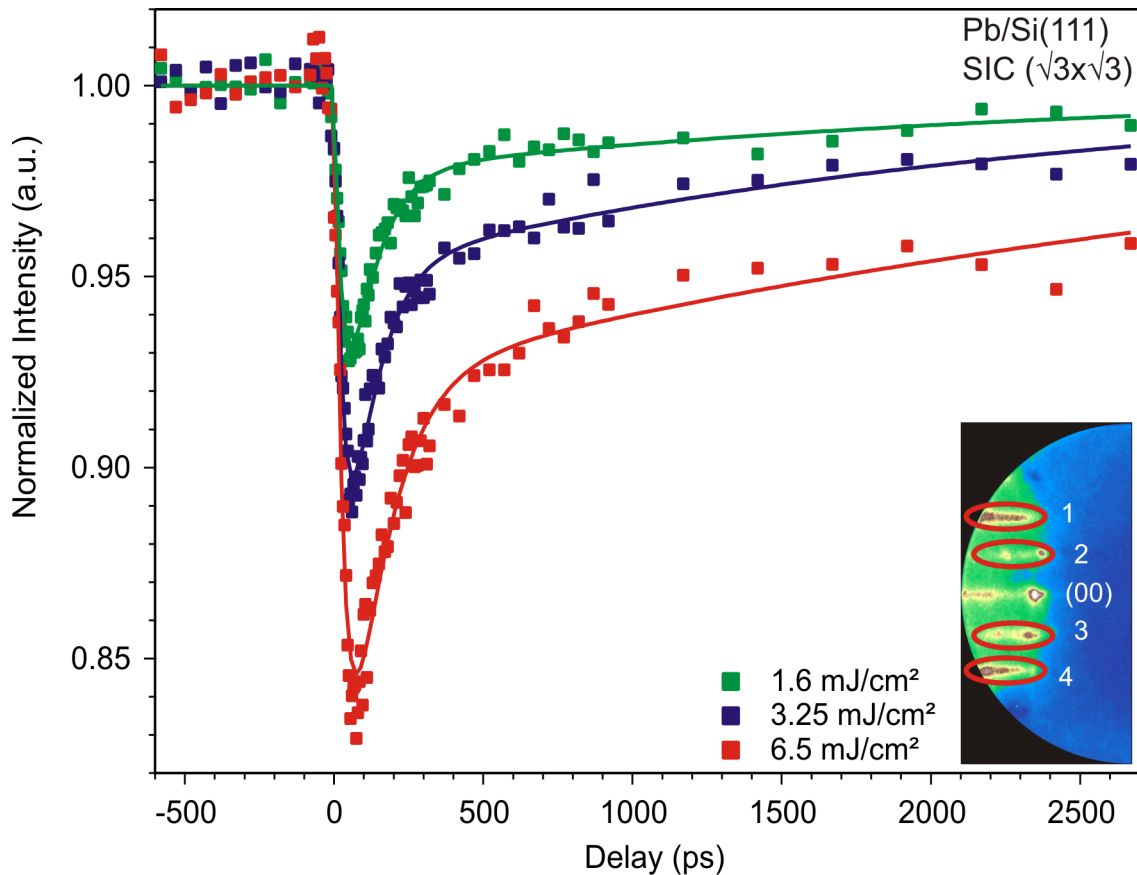


Abbildung 4.11: Zeitaufgelöste Messung an $\text{SIC}(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{Pb/Si}(111)$ bei 90 K und mit unterschiedlicher Anregungsfluenz. Für die Fits (durchgezogene Linien) wurde die Anregungszeitkonstante τ_1 auf konstante 40 ps gesetzt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4.2 zusammengefasst.

Es wurden zeitaufgelöste Messungen mit unterschiedlicher Anregungsfluenz durchgeführt. Es fand eine Variation der Pumpleistung, wie in Abschnitt 2.6 beschrieben, statt. Um höhere Fluenzen zu ermöglichen, wurde zusätzlich eine Sammellinse mit einer Brennweite von 2 m in 1 m Entfernung von der Probe in den Strahlengang gestellt. Zur Bestimmung der Fluenz wurde die Pumpleistung mit einem Powermeter vor dem Eingang in die Kammer gemessen. Das Strahlprofil ist aus Messungen mit einem Beamprofiler bekannt ($4.75 \text{ mm} \times 2.55 \text{ mm} = 9.5 \text{ mm}^2$ ohne Linse, $2.8 \text{ mm} \times 1.4 \text{ mm} = 3.1 \text{ mm}^2$ mit Linse). Um sicher zu stellen, dass die Messungen jeweils reproduzierbar sind und die Probe sich im Laufe der Messungen nicht verändert hat, wurden regelmäßige Messungen bei einer mittleren Flu-

enz durchgeführt und untereinander verglichen. Die Fluenzen variierten zwischen 0.4 mJ/cm^2 und 8 mJ/cm^2 . Die Basistemperatur der Probe lag bei allen fluenzabhängigen Messungen bei 90 K .

In Abbildung 4.11 sind an einer Probe gemessene Intensitätsverläufe für drei verschiedene Fluenzen dargestellt. Für die Fits (durchgezogene Linien) wurde die Anregungszeitkonstante τ_1 weiterhin auf konstante 40 ps gesetzt. Aus dem Fit ergeben sich folgende Werte in Abhängigkeit der Fluenz:

Fluenz (mJ/cm^2)	ΔI (%)	A	τ_2 (ps)	τ_3 (ps)
1.6	14.8	0.844	92 ± 7	2511 ± 731
3.25	21.0	0.768	92 ± 7	2386 ± 411
7	27.0	0.711	125 ± 12	3776 ± 909

Tabelle 4.2: Zeitaufgelöste Messung an $\text{Si}(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{Pb/Si}(111)$ bei 90 K und mit unterschiedlicher Anregungsfluenz: Die Fitergebnisse für die Mittelung über die vier markierten Nebenreflexe wurden mit Hilfe der Funktion 4.3 erstellt.

Aus diesen Ergebnissen lässt sich sowohl eine Änderung des Amplitudenverhältnisses A zwischen kurzer und langer Zeitkonstante (τ_2 und τ_3) mit steigender Fluenz als auch eine Abhängigkeit der langen Zeitkonstante τ_3 erkennen. Die ausführliche Analyse von ca. 30 fluenzabhängigen Messungen hat ergeben, dass die Zeitkonstanten τ_2 und τ_3 keine eindeutige Fluenzabhängigkeit aufweisen. τ_2 zeigt im Mittel einen Wert von 100 ps und τ_3 ist gemittelt ca. 2800 ps (siehe Diplomarbeit von Annika Kalus [62]). Die lange Zeitkonstante weist größere Abweichungen auf. Das liegt daran, dass sie von der Größe her vergleichbar ist mit der gesamten beobachteten Zeitdauer im Experiment. Das Amplitudenverhältnis A zeigt jedoch eine deutliche Fluenzabhängigkeit. Im Weiteren werden die Zeitkonstanten $\tau_2 = 100 \text{ ps}$ und $\tau_3 = 2800 \text{ ps}$ daher als konstant betrachtet.

Für die in Abbildung 4.11 gezeigten Daten ergeben sich damit an den Fits (siehe Abbildung 4.12) die in Tabelle 4.3 angegebenen Werte für A :

Fluenz (mJ/cm^2)	A
1.6	0.838
3.25	0.764
7	0.677

Tabelle 4.3: Zeitaufgelöste Messung an $\text{Si}(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{Pb/Si}(111)$ bei 90 K und mit unterschiedlicher Anregungsfluenz: Fitergebnisse für die Amplitude A mit den festen Zeitkonstanten $\tau_2 = 100 \text{ ps}$ und $\tau_3 = 2800 \text{ ps}$.

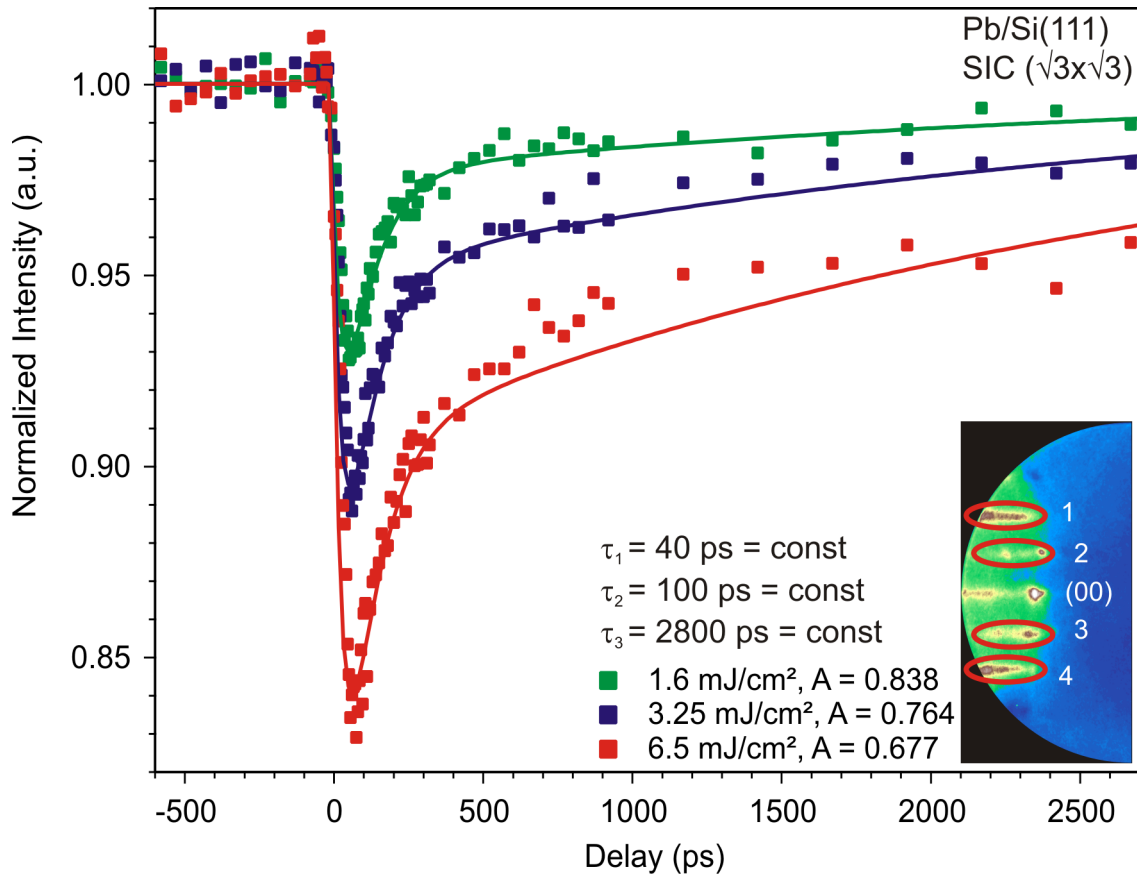


Abbildung 4.12: Zeitaufgelöste Messung an $\text{SIC}(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{Pb/Si}(111)$ bei 90 K und mit unterschiedlicher Anregungsfluenz. Für die Fits (durchgezogene Linien) wurden die Zeitkonstanten konstant gehalten. Die Amplitude A zeigt eine Fluenzabhängigkeit. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4.3 zusammengefasst.

In Abbildung 4.13 sind die Werte für $(1 - A)$ gegenüber der Fluenz aufgetragen und es ist, wie bereits angedeutet, deutlich eine Abhängigkeit von der Fluenz zu erkennen: $(1 - A)$ steigt mit wachsender Fluenz von beinahe 0 auf 0.3 an. Das bedeutet, dass die Amplitude der langen Zeitkonstanten τ_3 mit der Fluenz deutlich zunimmt. Für kleine Fluenzen, wie in der Diplomarbeit von Paul Schneider [110], lässt sich das Verhalten der Reflexintensität noch verhältnismäßig gut mit einer Zeitkonstante für die Abregung beschreiben. Die Zeitkonstante τ_2 liegt hierbei im Bereich von 100 – 200 ps. Nimmt die Fluenz jedoch zu, so wird der Einfluss der langen Zeitkonstanten τ_3 sichtbar, und die Daten müssen mit der erweiterten Fitfunktion 4.3 beschrieben werden. Bis etwa 4 mJ/cm^2 ist eine deutliche, nahezu lineare, Zunahme zu beobachten. Für noch höhere Fluenzen deutet sich eine Sättigung an. Als Beispiel für die beiden Extrema sind in Abbildung 4.14 noch einmal Messkurven gezeigt: Die blauen Datenpunkte gehören zu einer Messung bei der kleinsten Fluenz, bei 0.4 mJ/cm^2 . In diesen Daten ist keine lange Zeitkonstante zu erkennen; für A ergibt sich ein Wert von 0.995, $(1 - A) = 0.005$. Im Vergleich dazu ist bei den roten Messpunkten (8 mJ/cm^2) $A = 0.6875$ und $(1 - A) = 0.3125$.

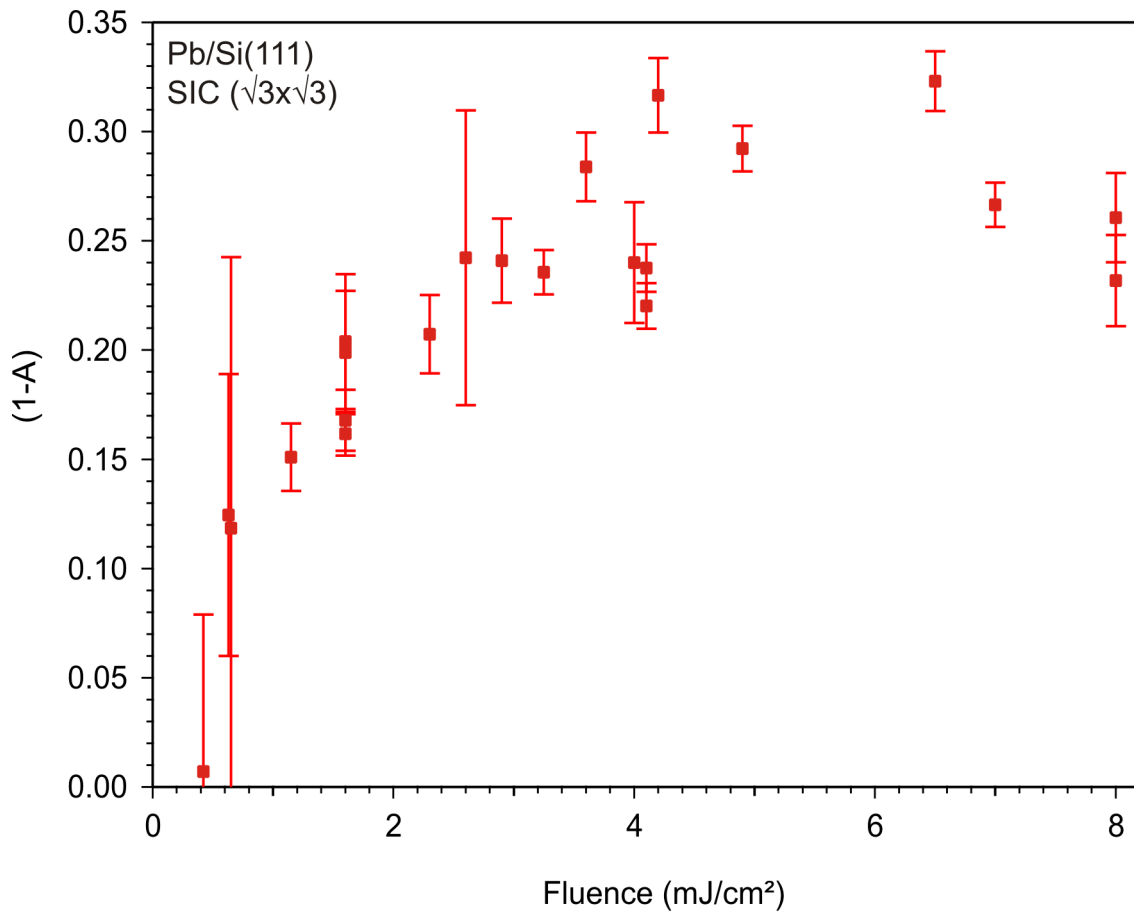


Abbildung 4.13: Fluenzabhängigkeit der Amplitude $(1 - A)$ der Zeitkonstante τ_3 . Es ist eine deutliche Abhängigkeit von der Fluenz zu erkennen: $(1 - A)$ steigt mit wachsender Fluenz von beinahe 0 auf 0.3 an. Das bedeutet, dass der Einfluss der langen Zeitkonstanten τ_3 mit der Fluenz deutlich zunimmt.

Bei den Daten in Abbildung 4.14 fällt weiterhin auf, dass der Intensitätseinbruch kleiner ist als in der Messung, die in Abbildung 4.12 gezeigt ist. Dieser Unterschied ist dadurch zu erklären, dass jeden Tag der räumliche Überlapp neu bestimmt wurde. Die Größe des Intensitätseinbruch hängt von dem räumlichen Überlapp zwischen Pump- und Probepuls ab und kann somit von Tag zu Tag geringfügig variieren. Für die weiteren Betrachtungen zum Intensitätseinbruch in Abhängigkeit von der Fluenz werden aus diesem Grund jeweils nur Daten von einem Messtag miteinander verglichen. In Abbildung 4.15 ist ΔI gegen die Fluenz aufgetragen (grüne Datenpunkte). Die Daten für ΔI lassen sich durch eine lineare Funktion beschreiben, die aber nicht durch den Ursprung verlaufen kann. Ein solches Verhalten - ein Intensitätseinbruch ohne Anregung - ist jedoch unphysikalisch. Eine bessere Möglichkeit ist der eingezeichnete „Power“-Fit. Es ergibt sich ein Exponent von $0.3 - 0.4$. Zusätzlich sind die Intensitätseinbrüche für die beiden Zeitkonstanten τ_2 und τ_3 in rot und blau eingetragen; dafür wurde ΔI mit A bzw. $(1 - A)$ multipliziert. Es ist deutlich zu erkennen, dass $\Delta I(\tau_2)$ dasselbe Verhalten wie der Gesamteinbruch zeigt. Es wurde daher auch hier eine Power-Funktion als Fit eingezeichnet. $\Delta I(\tau_3)$ hingegen zeigt ein lineares Verhalten, das durch den Ursprung geht. Für die

Daten von ΔI und $\Delta I(\tau_2)$ ist durch die Datenpunkte bei sehr niedrigen Fluenzen ein linearer Fit, der durch (0,0) geht, gestrichelt angedeutet. Eine Erklärung für den Verlauf der Datenpunkte ist, dass ab ca. 1.5 mJ/cm^2 eine Sättigung bei $\Delta I(\tau_2)$ auftritt und der Verlauf der Kurve danach abflacht.

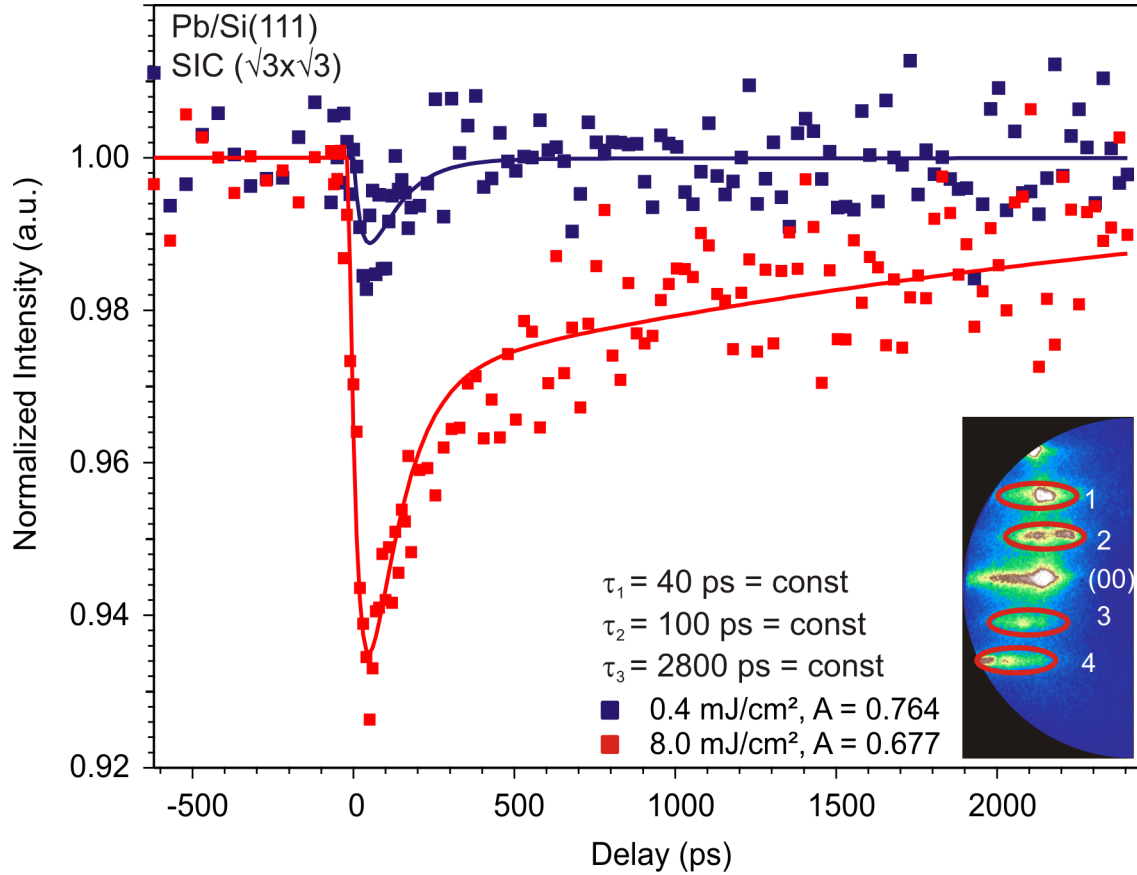


Abbildung 4.14: Zur Verdeutlichung der Fluenzabhängigkeit von $(1 - A)$: Für die Messung (blau) bei der kleinsten Fluenz 0.4 mJ/cm^2 ist keine lange Zeitkonstante zu erkennen; für A ergibt sich ein Wert von 0.995, $(1 - A) = 0.005$. Im Vergleich dazu ist bei den roten Messpunkten für 8 mJ/cm^2 $A = 0.6875$ und $(1 - A) = 0.3125$.

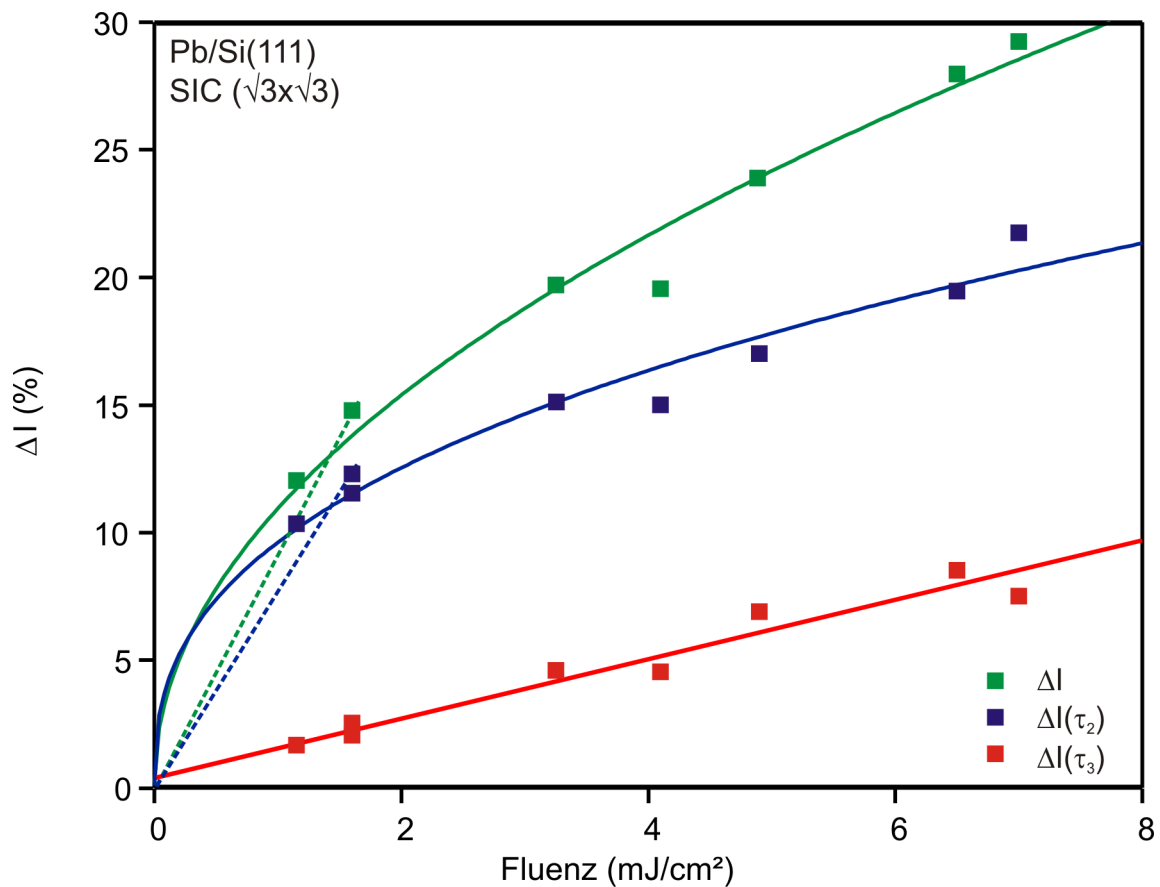


Abbildung 4.15: Intensitätseinbruch ΔI in Abhängigkeit der Anregungsfluenz (grüne Datenpunkte): Ein linearer Fit durch alle grünen Datenpunkte geht nicht durch den Ursprung. Eine weitere Möglichkeit ist der eingezeichnete „Power“-Fit. Zusätzlich sind die Intensitätseinbrüche für die beiden Zeitkonstanten τ_2 und τ_3 in rot und blau eingetragen. Dafür wurde ΔI mit A bzw. $(1 - A)$ multipliziert. Es ist deutlich zu erkennen, dass $\Delta I(\tau_2)$ dasselbe Verhalten wie der Gesamteinbruch zeigt.

Basistemperaturabhängige Messungen

Für unterschiedliche Fluenzen wurde zusätzlich die Basistemperatur im Bereich zwischen 25 K und 300 K variiert. In Abbildung 4.16 sind Messungen bei einer Fluenz von $4.1 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ für 90 K (blau), 150 K (grün) und 250 K (rot) dargestellt. Wie in der Abbildung zu erkennen ist, besteht für A keine deutliche Abhängigkeit von der Basistemperatur.

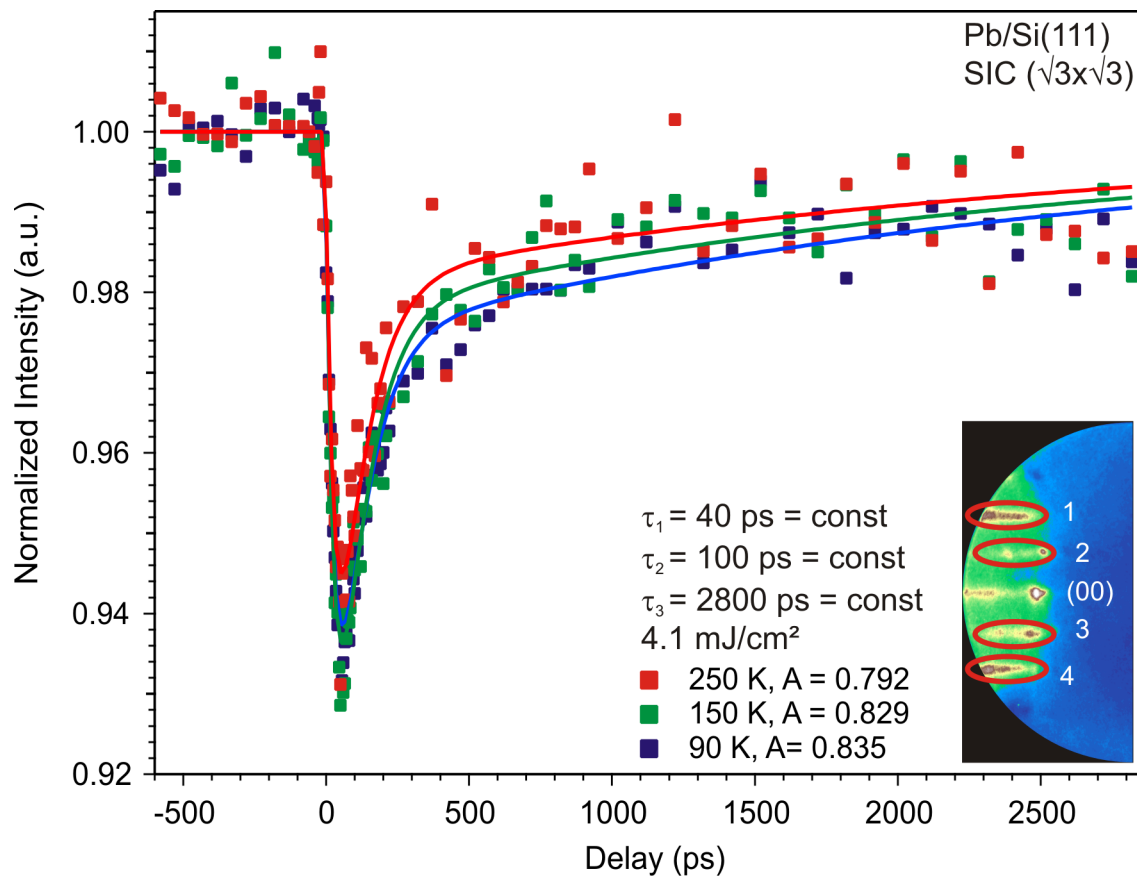


Abbildung 4.16: Zeitaufgelöste Messung an $\text{SIC}(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{Pb/Si}(111)$ bei drei verschiedenen Basistemperaturen: In den Messungen bei einer Fluenz von 4.1 mJ/cm^2 und 90 K (blau), 150 K (grün) und 250 K (rot) ist zu erkennen, dass nur eine geringe Abhängigkeit von A von der Basistemperatur zu beobachten ist, welche im Rahmen des Fehlers liegt.

Winkelabhängige Messungen

Es wurde zunächst die Intensität der vier Nebenreflexe in Abhängigkeit der Streubedingung bzw. des Einfallswinkels der Elektronenpulse zwischen 2° und 9.8° untersucht. In Abbildung 4.17 sind exemplarisch Beugungsbilder für verschiedene Einfallswinkel gezeigt. Der (00)-Reflex ist jeweils beschriftet. Im gezeigten Winkelbereich in Abbildung 4.17 zwischen 4° und 6° nimmt die Intensität der Beugungsreflexe um fast 90% ab. Diese winkelabhängige Messung wurde zusätzlich kurz nach dem zeitlichen Überlapp durchgeführt. Es wurde in 0.2° -Schritten jeweils ein Bild mit und ohne Anregung durch den Pumpimpuls bei der Delayzeit 55 ps aufgenommen. Das daraus berechnete normierte Signal entspricht dem Wert des maximalen Intensitätseinbruchs aus den zeitaufgelösten Messungen. In Abbildung 4.18 ist das Verhalten für die vier in Abbildung 4.17 markierten Reflexe in Abhängigkeit des Winkels dargestellt. Es ist keine deutliche Veränderung zu erkennen.

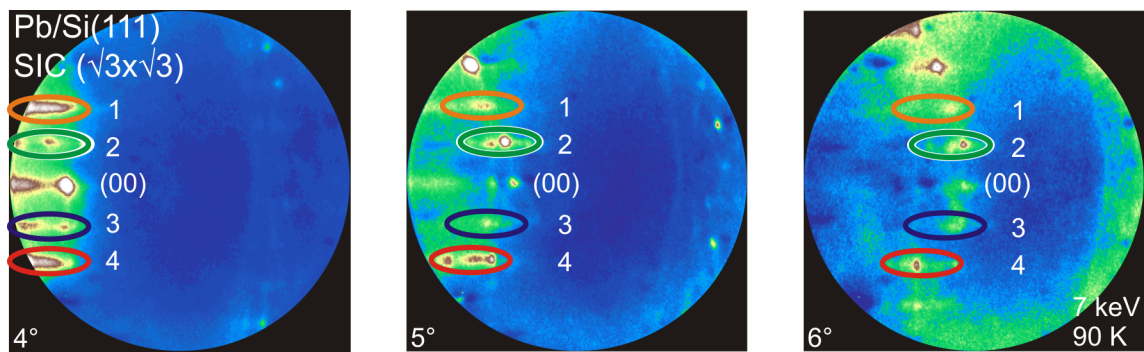


Abbildung 4.17: RHEED-Bilder der $\text{SIC}(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{Pb/Si}(111)$ -Rekonstruktion bei drei verschiedenen Winkeln. Es sind die vier Nebenreflexe und der (00)-Reflex markiert.

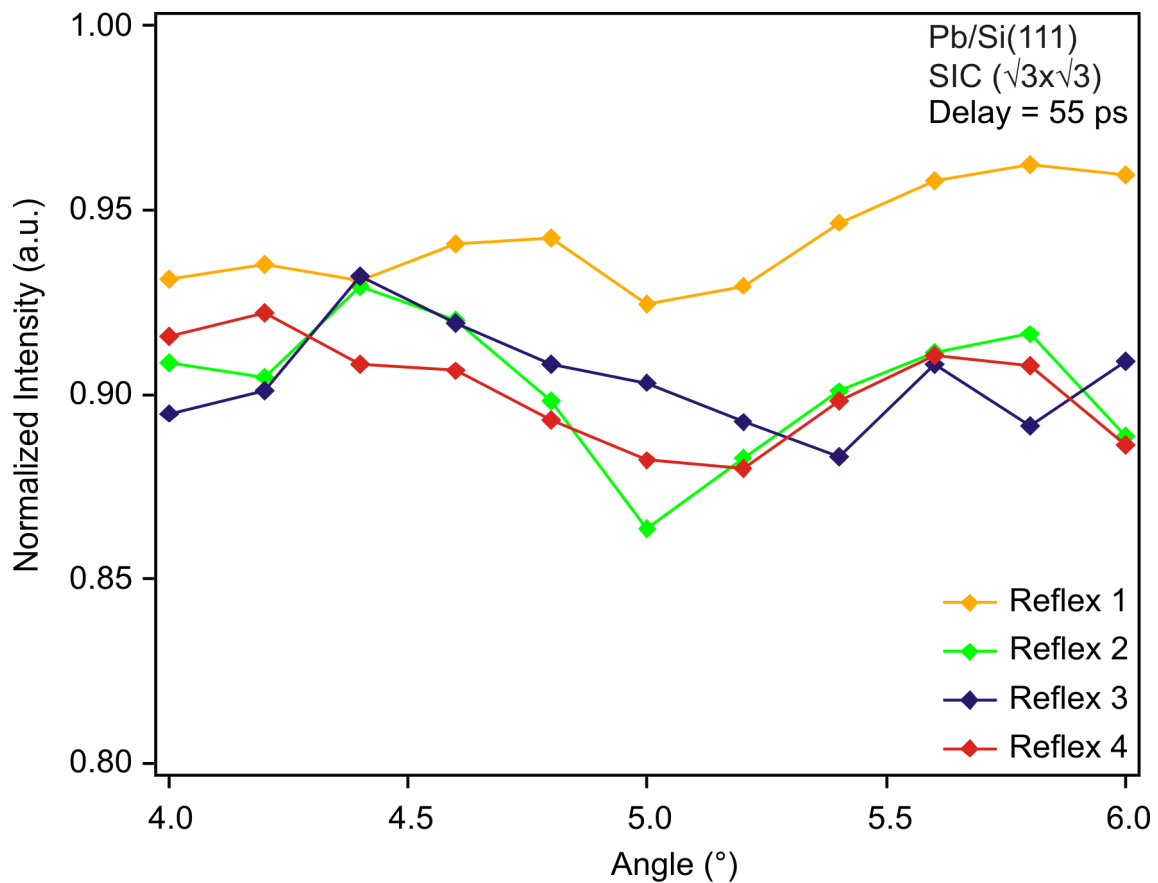


Abbildung 4.18: Winkelabhängige Messung der Intensitätsänderung 55 ps nach dem zeitlichen Überlapp. Es ist für die in Abbildung 4.17 markierten Nebenreflexe die normierte Intensität aus RHEED-Bildern mit und ohne Anregung durch den Pumpuls in Abhängigkeit des Einfallswinkels der Elektronen aufgetragen.

Zeitaufgelöste, winkelabhängige Messungen

Zusätzlich besteht die Möglichkeit, zeitaufgelöste Messungen über den gesamten Delaybereich bei unterschiedlichen Winkeln durchzuführen, um eine Abhängigkeit des beobachteten Verhalten vom Impulsübertrag zu studieren. Es wurden Messungen zwischen 3° (Nebenreflexe gerade eben sichtbar) und 5.5° (Nebenreflexe sehr schwach) in 0.5° -Schritten durchgeführt. Die beiden Extremwerte sind in Abbildung 4.19 dargestellt. Die Basistemperatur während der Messung betrug 90 K und die Anregungsfluenz 4.1 mJ/cm^2 . Im Gegensatz zu den bisher gezeigten Messkurven wurde hier nur über jeweils zwei Reflexe, $1 + 4$ und $2 + 3$, gemittelt. Für die Fitfunktion (durchgezogene Linien) wurde Gleichung 4.3 mit den konstanten Zeitkonstanten verwendet. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Amplitude der langen Zeitkonstante τ_3 im Fall von 5.5° größer ist als bei 3° . In der nächsten Abbildung 4.20 ist aus diesem Grund $(1 - A)$ in Abhängigkeit des Einfallswinkels der Elektronen und der Senkrechtkomponente des Impulsübertrages Δk_\perp aufgetragen. Die blauen Datenpunkte repräsentieren wieder Reflexe $2 + 3$, die roten $1 + 4$. Zum Vergleich ist in grau-gestrichelt der bisher verwendete Winkel (bei allen anderen gezeigten Messungen lag der Winkel bei $4.5^\circ \pm 0.25^\circ$) und $(1 - A) = 0.25$ für die genutzte Fluenz eingetragen. Der Wert von $(1 - A)$ steigt für die Reflexe $1 + 4$ von 0.1 auf 0.38, für $2 + 3$ von 0.2 auf 0.48 an. Die Werte für Reflexe $2 + 3$ liegen oberhalb von denen für $1 + 4$. Die Parallelkomponente des Impulsübertrages beträgt für Reflexe $1 + 4$ $\Delta k_{\parallel,1+4} = 2.02 \text{ \AA}^{-1}$ bzw. für $2 + 3$ $\Delta k_{\parallel,2+3} = 1.06 \text{ \AA}^{-1}$. In beiden Fällen ist ein linearer Fit durch die Datenpunkte eingezeichnet, der die Daten gut beschreibt.

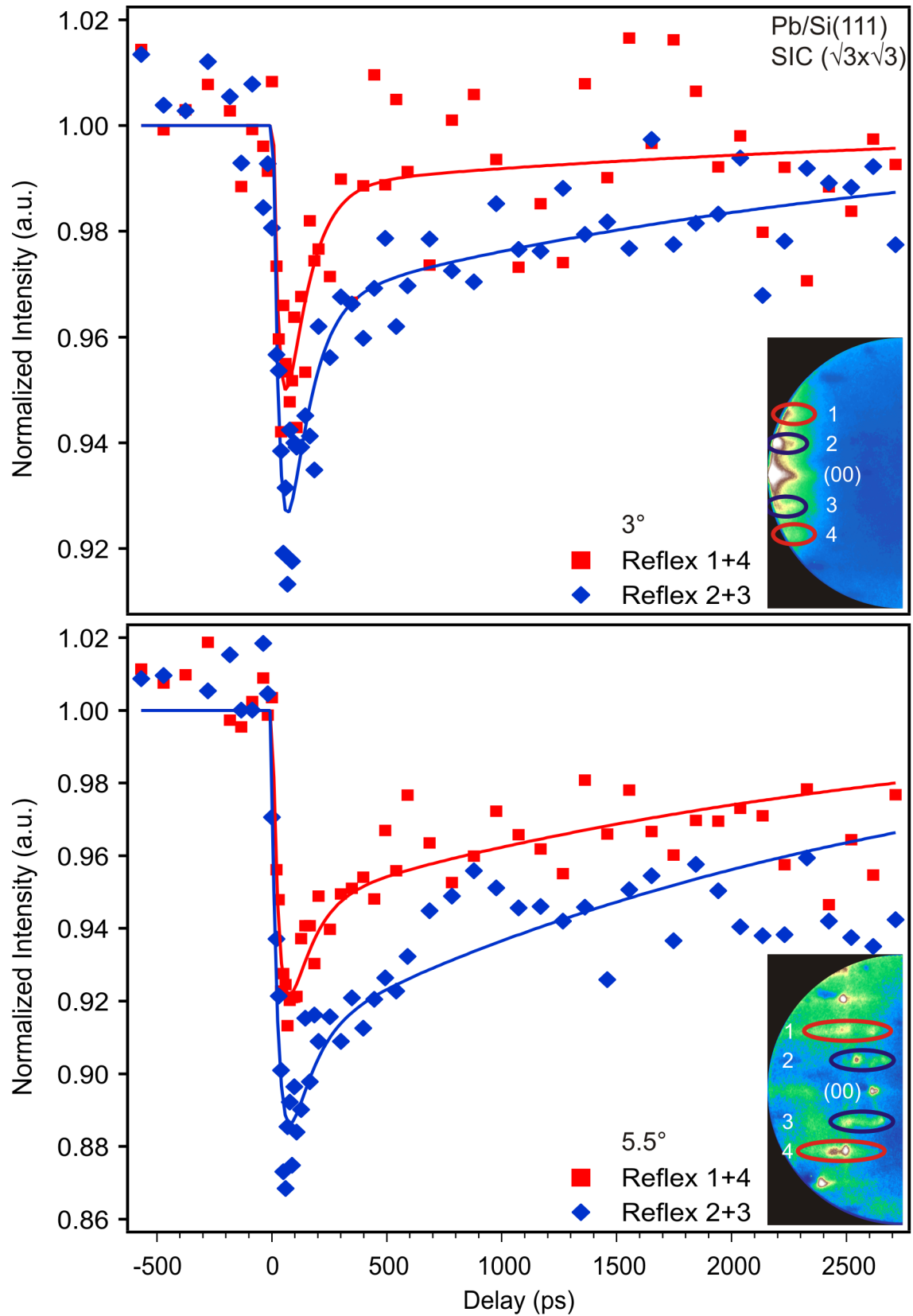


Abbildung 4.19: Zeitaufgelöste Messung an $\text{SIC}(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{Pb/Si}(111)$ bei 90 K und 4.1 mJ/cm^2 Anregungsfluens und einem Einfallswinkel der Elektronen von 3° (oben) und 5.5° (unten). Es wurde jeweils über zwei Reflexe gemittelt, wie in den Insets markiert. Für die Fits (durchgezogene Linien) wurden die Zeitkonstanten konstant gehalten. Die Amplitude A zeigt eine Winkelabhängigkeit.

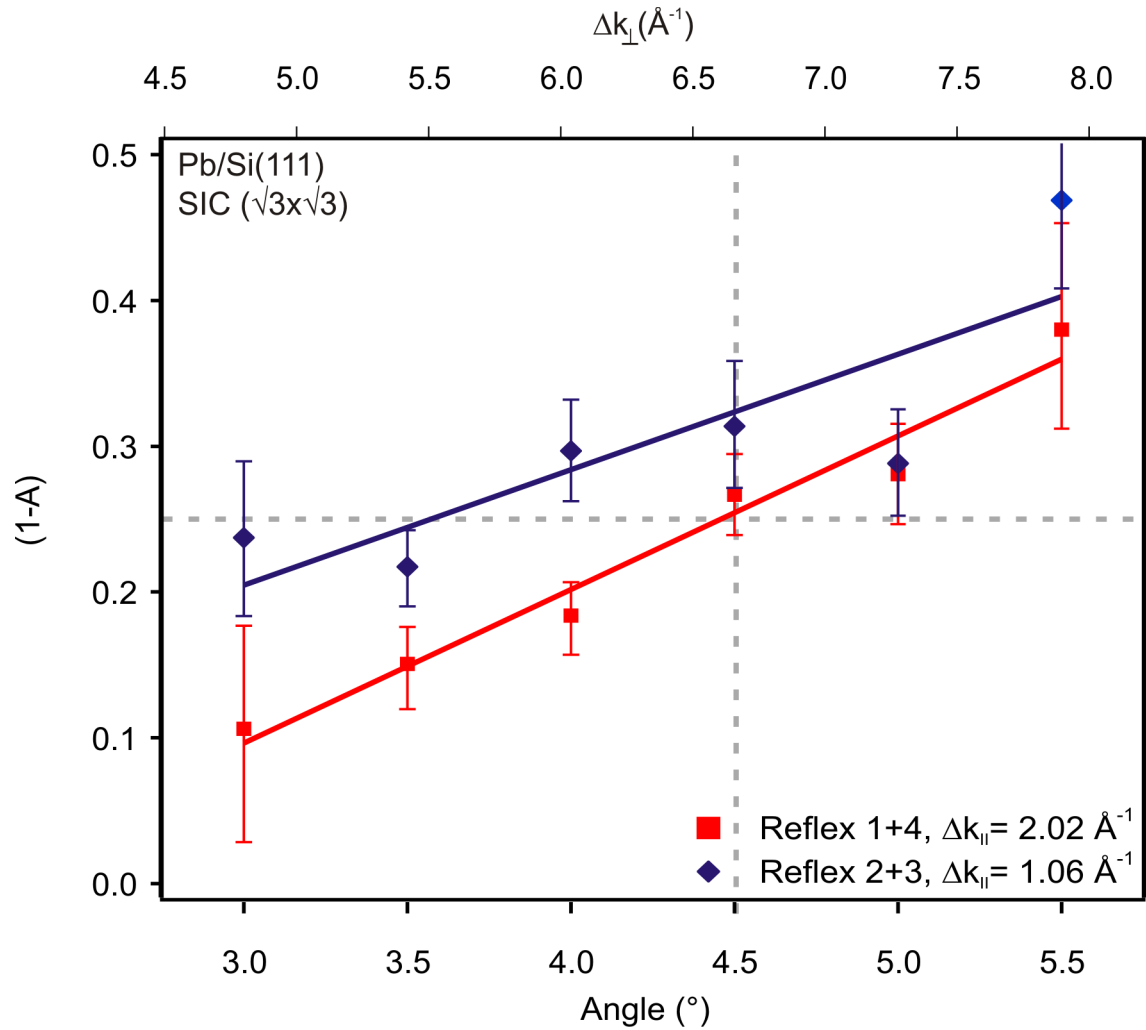


Abbildung 4.20: $(1 - A)$ in Abhängigkeit des Einfallswinkels bzw. des des Impulsübertrages in Senkrecht-Richtung Δk_{\perp} der Elektronen: Die blauen Datenpunkte sind die Mittelung über Reflex 2 + 3, die roten über 1 + 4. Zum Vergleich ist in grau-gestrichelt der bisher verwendete Winkel und $(1 - A) = 0.25$ für die genutzte Fluenz von 4.1 mJ/cm^2 eingetragen. Der Wert von $(1 - A)$ steigt mit dem Winkel. Die Werte für 2 + 3 liegen oberhalb von denen für 1 + 4. In beiden Fällen ist ein linearer Fit durch die Datenpunkte eingezeichnet. Die obere Achse gibt die Änderung des Impulsübertrages in Senkrecht-Richtung Δk_{\perp} an.

Diskussion

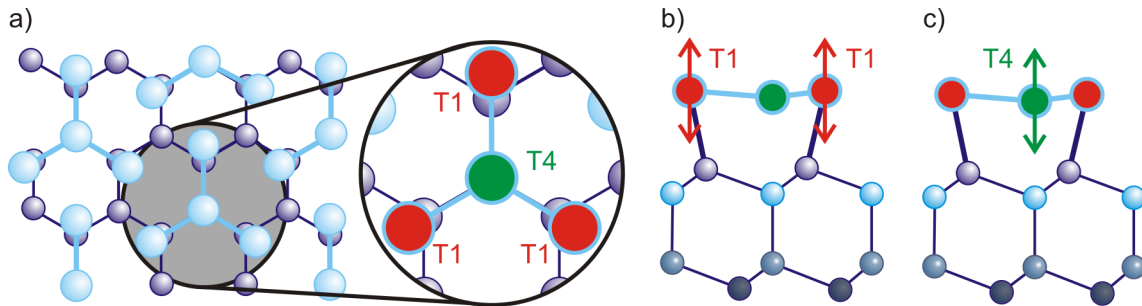


Abbildung 4.21: a) Skizze zur Verdeutlichung der unterschiedlichen Bindungsplätze der Blei-Atome in der SIC($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)-Rekonstruktion. b) Schwingungsmodus T1 und c) Schwingungsmodus T4.

In den zeitaufgelösten Messungen an der SIC($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)-Rekonstruktion von Pb/Si(111) sind zwei Zeitkonstanten für das Abkühlverhalten zu beobachten. Diese zwei Zeitkonstanten ($\tau_2 = 100$ ps und $\tau_3 = 2800$ ps) unterscheiden sich deutlich voneinander. Ein Erklärungsansatz ist, dass in der Rekonstruktion zwei verschiedene Schwingungsmoden durch den Pumplaser angeregt werden. Eine genauere Betrachtung des Strukturmodells für der SIC($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)-Phase zeigt, dass es in dieser Rekonstruktion zwei unterschiedliche Bindungsarten für die Blei-Atome gibt:

- T1: Diese „roten“ Blei-Atome befinden sich über Si-Atomen der obersten Lage und sind direkt an diese gebunden. Die Bindungslänge beträgt 2.6 \AA . Zusätzlich sind diese Blei-Atome an ein weiteres Blei-Atom gebunden. Die Bindungslänge zwischen den Pb-Atomen beträgt 3.09 \AA .
- T4: Das zusätzliche „grüne“ Blei-Atom, das die Bedeckung der SIC($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)-Rekonstruktion auf $4/3$ Monolagen erhöht, sitzt in der Mitte von drei T1-Atomen und ist nur an diese gebunden. Das T4 Blei-Atom liegt 0.23 \AA tiefer als die T1-Atome. Das Si-Atom darunter ist im Vergleich zu den anderen Atomen der zweiten Lage um 0.1 \AA nach oben versetzt.

Es liegen demnach zwei unterschiedliche Kopplungsmöglichkeiten zum Substrat vor. Zur Bestimmung möglicher Vibrationsmoden haben Sung Sakong und Peter Kratzer erste theoretische Berechnungen zur (Laser-)Anregung von einer SIC($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)-Rekonstruktion mit einer $4/3$ ML Bedeckung durchgeführt [104]: Das Ergebnis für die Phononen-Dispersionsrelation ist in Abbildung 4.22 dargestellt: Im oberen Bereich sind in blau die durch das Silizium-Substrat gegebenen Phononenzweige dargestellt. Die durch die Rekonstruktion hervorgerufenen Phononenmoden sind in grün eingezeichnet. Dort ist eine Unterscheidung in zwei Kategorien notwendig: Die hellgrau hinterlegten Moden mit Energien bis etwa 4.1 meV besitzen eine Schwingungskomponente senkrecht zur Oberfläche und können somit im RHEED beobachtet werden. Die Moden mit höheren Energien bis 8.5 meV (dunkelgrau hinterlegt) finden nur in der Oberflächenebene statt. TR-RHEED ist auf diese Moden nur wenig sensitiv, da der Debye-Waller-Faktor und damit die beobachtete Intensitätsänderung durch $\langle (\vec{u} \cdot \Delta \vec{k})^2 \rangle$ bestimmt wird. Im RHEED-Experiment wird der Impulsübertrag von der Komponente senkrecht zur Oberfläche \vec{k}_\perp dominiert. \vec{k}_\perp ist für diese Moden senkrecht zur Auslenkung \vec{u} , das Skalarprodukt ist gleich Null. Schwingungsmoden, die nur in der Oberflächenebene stattfinden, können daher nur schlecht mit RHEED beobachtet werden.

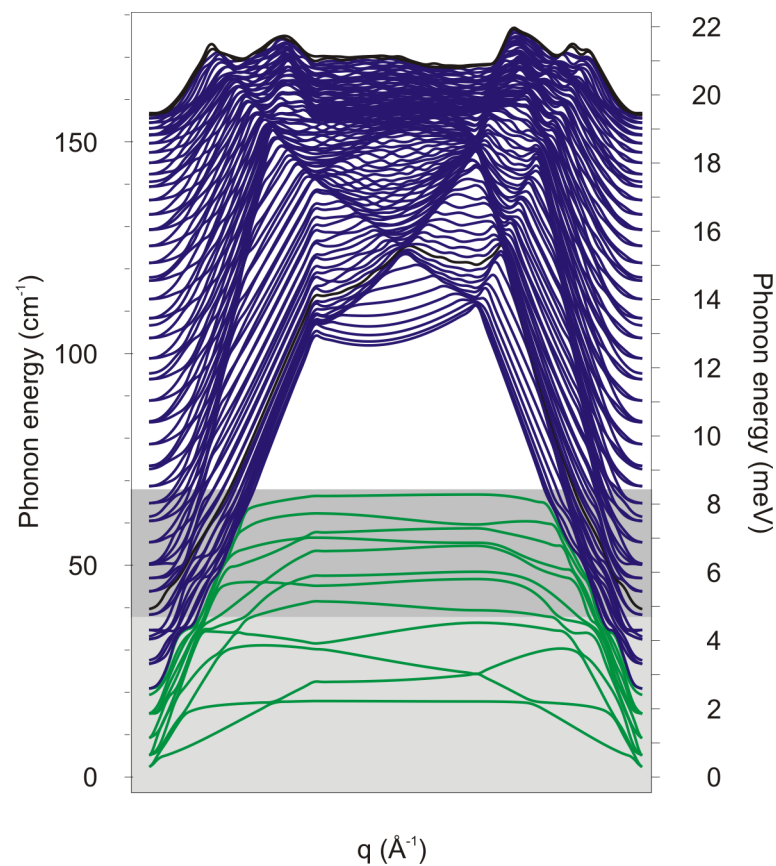


Abbildung 4.22: Phononen-Dispersionsrelation für $\text{SIC}(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{Pb/Si}(111)$ nach [104]. Die durch die Rekonstruktion hervorgerufenen Phononenmoden sind in grün eingezeichnet. Sie werden in zwei Bereiche unterschieden: Moden mit einer Schwingungskomponente senkrecht zur Oberfläche (hellgrau hinterlegt) mit Energien bis etwa 4.1 meV und Moden mit höheren Energien bis 8.5 meV (dunkelgrau hinterlegt), die nur innerhalb der Oberflächenebene stattfinden.

Die Phononenmoden der Blei-Rekonstruktion liegen demnach bei deutlich niedrigeren Energien als die Moden des Silizium-Substrats (Abbildung 4.22). In ersten Molekular-Dynamik-Rechnungen von Sung Sakong [104] lassen sich die Blei-Vibrationsmoden folgenden Atomen zuordnen:

- Die Mode mit der niedrigsten Energie, $18.3 \text{ cm}^{-1} \hat{=} 2.27 \text{ meV}$, entspricht einer Schwingung der T4-Atome.
- Die höherenergetischen Moden bei 33 cm^{-1} , 32.7 cm^{-1} und 32.1 cm^{-1} gehören zu Schwingungen der T1-Atome. Die Energien liegen zwischen 3.98 meV und 4.09 meV.

Es sind in dem untersuchten Materialsystem zwei Arten von Schwingungsmoden für das RHEED sichtbar. Mit diesen Überlegungen können die zwei unterschiedlichen, beobachteten Zeitkonstanten für die Abregung dieser Moden in den zeitaufgelösten Experimenten erklärt werden. Zur Abschätzung des Unterschiedes der Zeitkonstanten wird der Überlapp der T1- und T4-Moden mit den Phononen-Moden des Silizium-Substrats betrachtet. Diese Überlegung basiert auf dem Diffuse Mismatch Modell (DMM), das für den Wärmetransport in Heterosystemen verwendet wird. Details zu diesem Modell

sind in der Dissertation von Anja Hanisch-Blicharski zu finden [39].

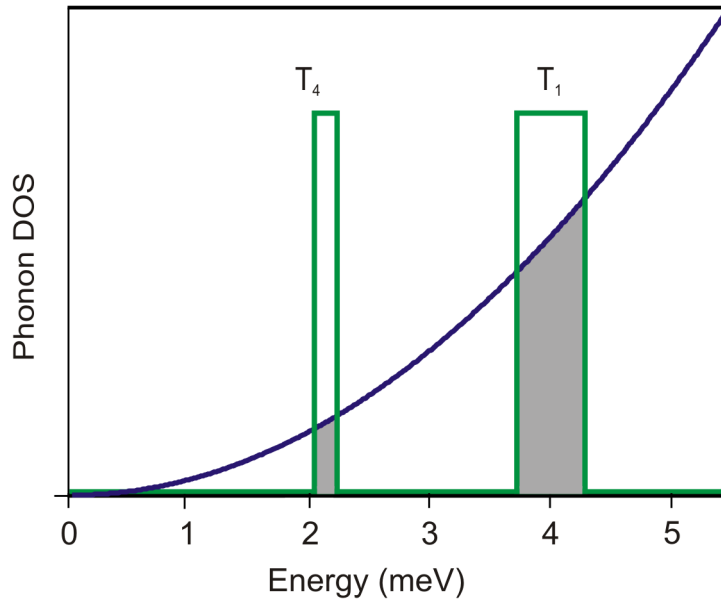


Abbildung 4.23: Schematische Darstellung der phononischen Zustandsdichte für Silizium-Volumen (blau) und $\text{SiC}(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -Rekonstruktion (grün). Es sind die T4- und T1-Schwingungsmoden eingezeichnet. In dieser schematisch stark vereinfachten Darstellung ist deutlich zu erkennen, dass der Überlapp zwischen Pb- und Si-Zustandsdichte (grau hinterlegt) bei der T1-Mode größer ist als bei der T4-Mode.

Zur Verdeutlichung der Argumentation ist in Abbildung 4.23 die Phononenzustandsdichte für Silizium in blau schematisch dargestellt. Für niedrige Energien lässt sich die DOS (Density of States) mit einer Parabel annähern (vgl. Abschnitt 1.3). Zusätzlich sind schematisch die Blei-Schwingungsmoden als Rechteckverteilungen in grün eingezeichnet: Die T4-Mode bei etwas über 2 meV und eine verbreiterte Rechteckverteilung bei 4 meV für die drei T1-Moden. In dieser schematischen, stark vereinfachten Darstellung ist deutlich zu erkennen, dass der Überlapp zwischen der Pb- und der Si-Zustandsdichte für die T1-Moden größer ist als für die T4-Mode. Im Debye-Modell hängt die DOS quadratisch von der Energie ab. Der Überlappbereich (grau hinterlegt in der Abbildung) ist bei den T1-Moden also fast viermal so groß wie bei der T4-Mode. Daraus ergibt sich, dass die T1-Moden viermal besser ans Substrat koppeln können. Wie bereits erwähnt, sind zudem drei T1-Moden vorhanden, wodurch es zu einer Verbreiterung um den Faktor 3 der Kurve für diese Moden kommt. Mit dieser Abschätzung kann den T1-Moden die kurze Zeitkonstante τ_2 und somit eine gute Kopplung an das Silizium-Substrat zugeordnet werden. Die lange Zeitkonstante τ_3 resultiert aus einer sehr schlechten Kopplung und kann durch die T4-Mode verursacht werden. Als Faktor zwischen den Zeitkonstanten wird mit dieser Abschätzung 12 erwartet, da die T1-Moden etwa $4 \times 3 = 12$ -mal so gut an das Substrat ankoppeln können. In den Experimenten wird ein Faktor 28 beobachtet. Die Abweichung lässt sich durch die starke Vereinfachung in dem hier vorgestellten Modell erklären.

Zur weiteren Unterstützung der Argumentation wurden zeitabhängige DFT (Dichte-Funktional-Theorie) Berechnungen von Sung Sakong [104] durchgeführt. Die Anregung durch den Pumplaser

wird in diesen Rechnungen durch einen Eintrag von kinetischer Energie senkrecht zur Oberfläche realisiert. Die Atome der Rekonstruktion werden ausgelenkt. Diese Auslenkung wurde gemittelt und über die Zeit beobachtet. In den aller ersten Simulationen ergab sich eine Zeitkonstante von 280 ps. Deutliche Nachteile dieser Berechnungen lagen in der Höhe des Energie-Eintrages von 2 eV. Die dadurch verursachte Auslenkung lag bei 0.8 Å. Im Experiment entspricht eine so große Auslenkung der Desorption der Blei-Atome. In den durchgeführten Experimenten lässt sich die mittlere Auslenkung mit dem Debye-Waller-Faktor aus den statischen Experimenten abschätzen. Für eine Intensitätsänderung von 20%, wie es bei den höchsten Fluenzen der Fall ist, ergibt sich eine Amplitude von 0.25 Å bei 90 K und 0.234 Å bei 170 K. Für eine Auslenkung von 0.8 Å müsste die Oberfläche auf 935 K erwärmt werden. Der in den Simulationen genutzte Energie-Eintrag ist demnach nicht realistisch. In weiteren Berechnungen wurden daher Energieeinträge von 200, 100, 50 und 10 meV genutzt, für die sich im Vergleich zu den Experimenten eine realistische mittlere Auslenkung der Blei-Atome ergibt. Das Abklingen der Anregung der Pb-Atome kann mit zwei Zeitkonstanten beschrieben werden, einer kurzen und einer deutlich längeren. Wird jedoch der Abstand zwischen Pb-Adsorbat und Si-Substrat betrachtet, so kann das Verhalten wiederum mit nur einer kurzen Zeitkonstante von 100 ps beschrieben werden. Die zweite, sehr lange Zeitkonstante wird hingegen vermutlich durch ein Artefakt der Berechnung verursacht: Das Si-Substrat besteht aus 80 Lagen und wird als Randbedingung an der untersten Lage festgehalten. Durch den Energieeintrag senkrecht zur Oberfläche wird das Substrat zu einer Schwingung mit einem Knotenpunkt an der Stelle der untersten Lage angeregt. Im Experiment würde eine solche Vibration direkt vom Substrat abgeleitet. In Zukunft werden weitere Simulationen durchgeführt mit unterschiedlich vielen Substratlagen, um zu zeigen, dass sich damit auch die Schwingung mit der langen Zeitkonstanten verändert und es sich dabei um ein Simulations-Artefakt handelt. Das bedeutet, dass die gemessene kurze Zeitkonstante $\tau_2 = 100$ ps auch theoretisch nachgewiesen werden kann - die lange Zeitkonstante $\tau_3 = 2800$ ps zu diesem Zeitpunkt jedoch nicht. Eine Erklärung dafür ist, dass in diesen Simulationen weiterhin nur eine Einheitszelle betrachtet wird. Den Pb-Atomen kann während der Rechnungen kein fester Bindungsplatz (T1 oder T4) zugewiesen werden. Effekte, die durch diese Bindungsplätze oder auch Kopplung zwischen den Einheitszellen hervorgerufen werden, können durch die bisherigen Berechnungen nicht wiedergegeben werden. Die Kopplung zwischen den Einheitszellen könnte jedoch für langsame Schwingungsmoden und damit für die lange Zeitkonstante verantwortlich sein.

Die Fluenzabhängigkeit der Amplitude von τ_3 kann durch die betrachteten Modelle nicht erklärt werden. Ein Erklärungsansatz kann die Darstellung des Intensitätseinbruches in Abhängigkeit der Fluenz in Abbildung 4.15 liefern:

Der Intensitätseinbruch $\Delta I(\tau_2)$ der T1-Mode scheint ein Sättigungsverhalten zu zeigen, während der Fit für $\Delta I(\tau_3)$ linear durch den Ursprung geht. Dieses Verhalten kann durch eine anharmonische Kopplung der T1-Mode in die T4-Mode erklärt werden. Bei niedrigen Fluenzen von (< 1.5 mJ/cm²) wird vorrangig die „schnelle“ T1-Mode angeregt. Diese Beobachtung stimmt mit den Ergebnissen von Paul Schneider [110] überein; dort war nur eine Zeitkonstante von 150 ps zu beobachten. Ab einer Fluenz von > 1.5 mJ/cm² koppelt die T1-Mode an die T4-Mode. In den Messdaten ist zusätzlich eine lange Zeitkonstante sichtbar. Die T1-Mode zeigt während dessen ein Sättigungsverhalten.

Auf Grund der linearen Abhängigkeit von $\Delta I(\tau_3)$ kann definitiv ausgeschlossen werden, dass die lange Zeitkonstante τ_3 durch Anregung im Silizium-Substrat hervorgerufen wird. Die direkte Bandlücke von Silizium beträgt 3.4 eV. Zur Anregung des Substrates wäre demnach bei der verwendeten

Photonenenergie von 1.55 eV ein 3PPE-Prozess, also ein hoch nicht linearer Vorgang, notwendig. In diesem Fall müßte $\Delta I(\tau_3)$ mit der dritten Potenz von der Anregungsfluenz abhängen. Da dies eindeutig nicht der Fall ist, kann für das vorliegende Materialsystem ein Substrateinfluss ausgeschlossen werden.

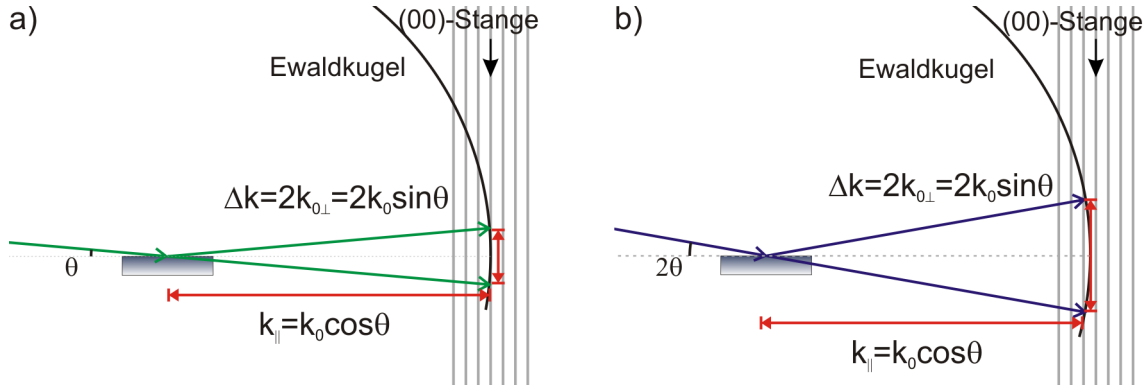


Abbildung 4.24: Schematische Darstellung zur Änderung der Senkrechtkomponente des Impulsübertrages Δk_{\perp} bei Verdopplung des Einfallswinkel von a) nach b).

Die winkelabhängigen Daten in Abbildung 4.20 zeigen, dass $(1 - A)$ mit steigendem Winkel zunimmt. Eine Änderung des Winkels hat somit einen größeren Einfluss auf die Beobachtung der T4-Mode als auf die der T1-Mode, da sonst das Amplitudenverhältnis unverändert bleiben würde. Bei einer Vergrößerung des Einfallswinkels, wie in Abbildung 4.24, wird die Senkrechtkomponente des Impulsübertrages Δk_{\perp} vergrößert. Daraus kann abgeleitet werden, dass die T4-Mode im Vergleich zur T1-Mode einen größeren Senkrecht-Anteil in der Schwinung besitzt und dadurch sensitiver auf eine Winkeländerung reagiert. Eine erneute Betrachtung des Strukturmodells und der beiden Schwingungsmoden 4.21 zeigt, dass diese Überlegung mit der Bindungsgeometrie übereinstimmt: Die Pb-Atome, die die T4-Mode verursachen, sind durch drei Bindungen an die T1-Atome gebunden. Diese Bindungsgeometrie erlaubt bevorzugt Schwingungen in die vertikale und nicht in die horizontale Richtung. Im Gegensatz dazu sind die T1-Atome dazu in der Lage sowohl horizontal als auch vertikal zu schwingen. Ein weiteres Indiz für diese Annahme ist, dass sich $(1 - A)$ beim Übergang von den Reflexen $2 + 3$ zu $1 + 4$ verkleinert, wie in Abbildung 4.20 zu sehen ist. Beim (00)-Reflex liegt nur ein senkrechter Impulsübertrag vor. Für die Reflexe $2 + 3$ liegt die Parallelkomponente des Impulsübertrages bei $\Delta k_{\parallel, 1+4} = 1.06 \text{ \AA}^{-1}$ und bei $1 + 4$ vergrößert sie sich zu $\Delta k_{\parallel, 1+4} = 2.12 \text{ \AA}^{-1}$. Das bedeutet, dass in den inneren Überstrukturreflexen $2 + 3$ im Vergleich zu den äußeren $1 + 4$ ein höherer Beitrag des Impulsvektors durch Δk_{\perp} geliefert wird. Auch hier gilt demnach, dass $(1 - A)$ bei höherer Sensitivität auf Δk_{\perp} zunimmt. Die T4-Mode weist also eine größere Schwingungsamplitude u_{\perp} senkrecht zur Oberfläche auf als die T1-Mode.

4.2.2 $(\sqrt{7} \times \sqrt{3})\text{Pb}/\text{Si}(111)$

Präparation

Eine weitere Rekonstruktion von Pb auf Si(111) ist die $(\sqrt{7} \times \sqrt{3})$ mit einer Bedeckung von 1.2 ML [51]. Auch in dieser Rekonstruktion sind die im vorherigen Abschnitt diskutierten, unterschiedlichen T1- und T4-Bindungsplätze für die Blei-Atome vorhanden. Zum weiteren Verständnis des Einflusses der Bindungsplätze auf die Kopplung an das Substrat wurden zusätzlich Experimente an dieser Rekonstruktion durchgeführt. Zur Präparation einer $(\sqrt{7} \times \sqrt{3})$ wird die Probe nach dem Flashen mittels Stromfluss auf etwa 450°C geheizt, und es wird für sieben Minuten Blei aufgedampft. Der Probenhalter wird dabei mit flüssigen Helium auf 75 K gehalten, damit die Probe anschließend schnell abkühlt und Fremd-Adsorption minimiert wird.

Statische Messungen

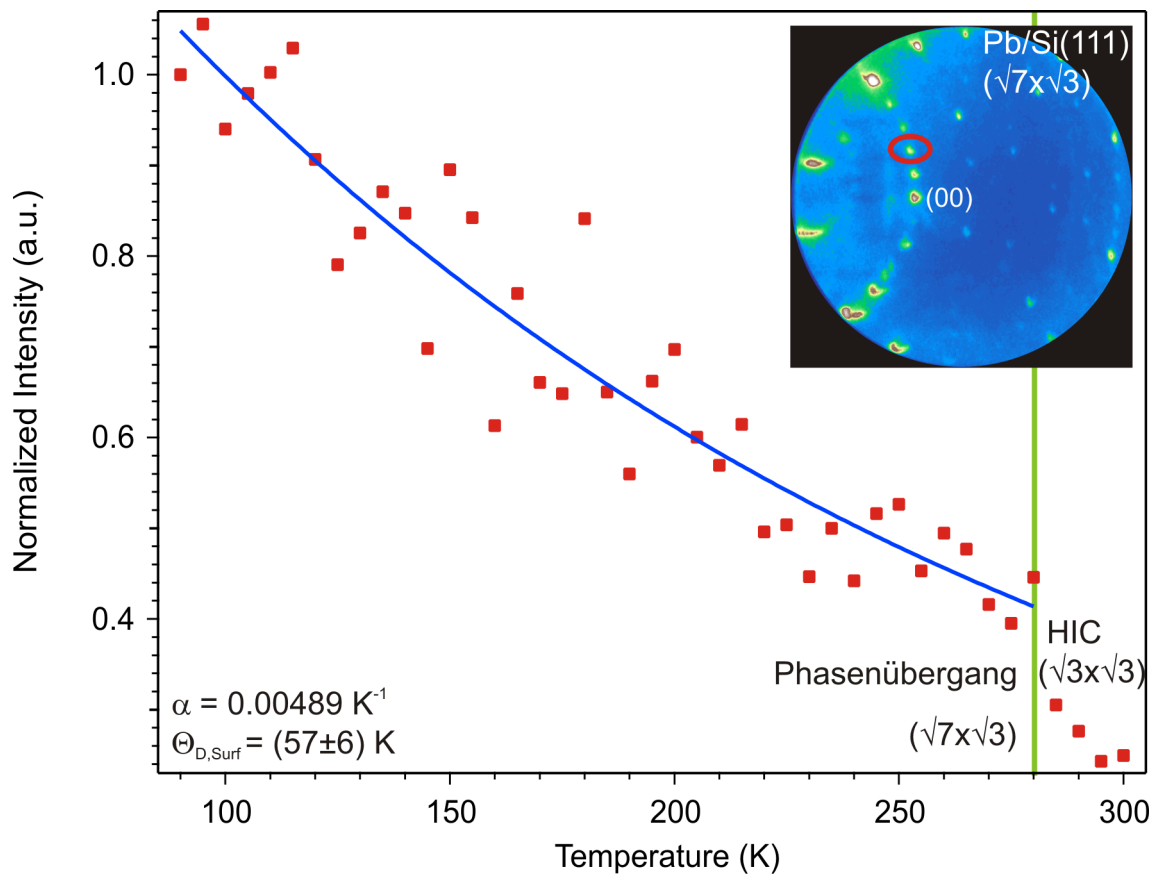


Abbildung 4.25: $(\sqrt{7} \times \sqrt{3})\text{Pb}/\text{Si}(111)$: Bestimmung der Oberflächen-Debye-Temperatur in einem statischen Experiment. Die gezeigten Datenpunkte ergeben sich aus der Reflexintensität des im Inset markierten Überstruktur-Reflexes gemittelt über Hin- und Rückweg. Aus dem exponentiellen Fit (blaue, durchgezogene Linie) ergibt sich eine Oberflächen-Debye-Temperatur von (57 ± 6) K.

In Abbildung 4.25 ist die Beugungsintensität eines $(\sqrt{7} \times \sqrt{3})$ -Reflexes in Abhängigkeit der Temperatur aufgetragen. Bei Temperaturen > 285 K ist ein Intensitätssprung zu beobachten; der $(\sqrt{7} \times \sqrt{3})$ -Reflex ist verschwunden. Dieses Verschwinden der Reflexe ist darauf zurückzuführen, dass die $(\sqrt{7} \times \sqrt{3})$ -Rekonstruktion, wie im Phasendiagramm aus Abschnitt 3.3 zu erkennen ist, nur bei tiefen Temperaturen existiert. Es findet bei hohen Temperaturen ein Übergang zu einer $\text{HIC}(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -Rekonstruktion statt. Für die weitere Auswertung und den exponentiellen Fit in Abbildung 4.25 wurden nur Werte vor dem Phasenübergang bei 285 K berücksichtigt. Über sieben Nebenreflexe gemittelt ist die Oberflächen-Debye-Temperatur (61 ± 6) K [62]. Damit weisen die $\text{SIC}(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ - und die $(\sqrt{7} \times \sqrt{3})$ -Phase im Rahmen des Fehlers dieselbe Oberflächen-Debye-Temperatur auf. Es ist zu erwarten, dass der Intensitätseinbruch in den zeitaufgelösten Messungen für die beiden Phasen vergleichbar ist.

Zeitaufgelöste Messungen

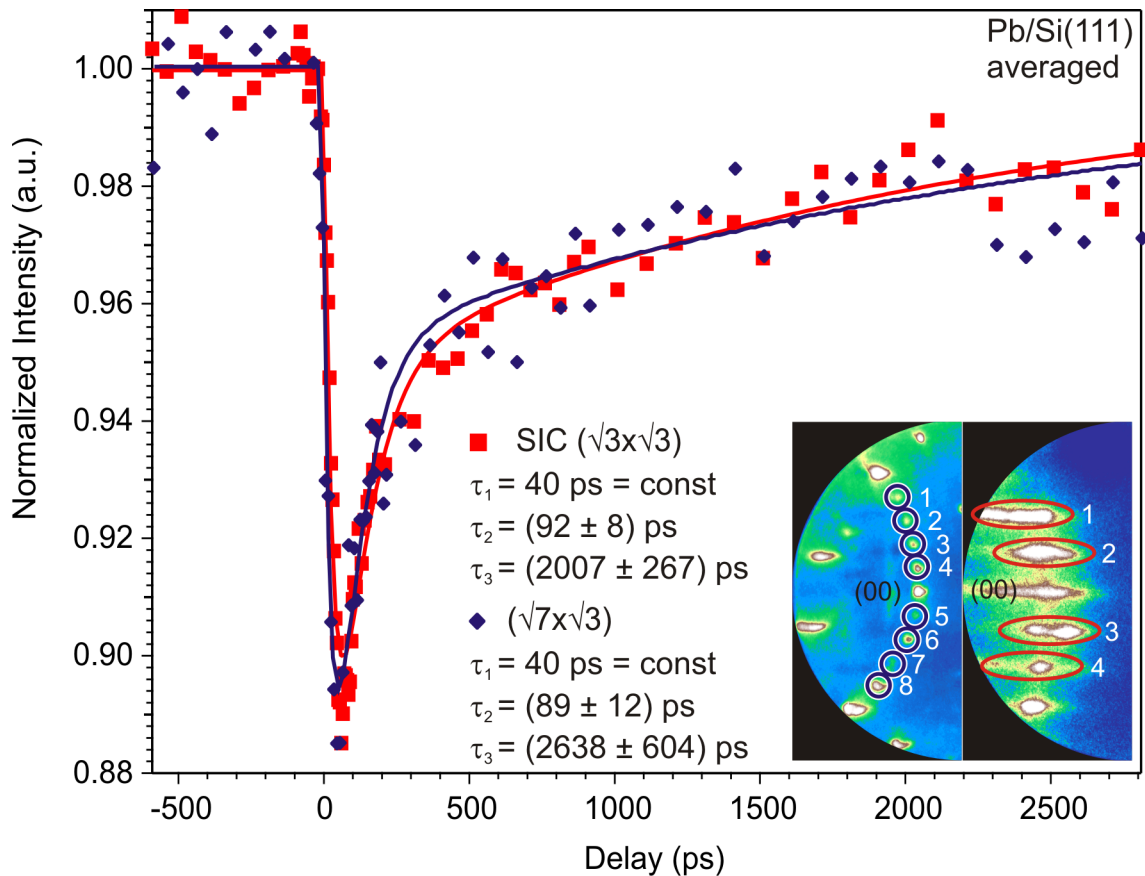


Abbildung 4.26: Vergleich zweier zeitaufgelöster Messungen bei 90 K mit einer Anregungsfluenz von 4.0 mJ/cm^2 zwischen $\text{SIC}(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ - (rot) und $(\sqrt{7} \times \sqrt{3})$ -Rekonstruktion (blau). Es wird über die vier rot bzw. acht blau markierten Überstruktur-Reflexe gemittelt.

In Abbildung 4.26 ist eine zeitaufgelöste Messung für die $(\sqrt{7} \times \sqrt{3})$ - (blau) im Vergleich zur SIC($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)-Phase (rot) dargestellt. Die verwendete Fluenz lag bei 4.0 mJ/cm^2 . Wie bei der SIC($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)-Rekonstruktion, ist es auch hier zulässig, über die Nebenreflexe (8 Stück, im Inset markiert) zu mitteln. Der (00)-Reflex wird weiterhin in der Auswertung nicht berücksichtigt. In den zeitaufgelösten Messungen sind ebenfalls zwei Zeitkonstanten für den Abrege-Prozess zu beobachten. Zur Beschreibung des Verhaltens wird die Fitfunktion 4.3 verwendet. Es ergeben sich folgende Werte für die in Abbildung 4.26 gezeigte Kurve der $(\sqrt{7} \times \sqrt{3})$ -Rekonstruktion:

$$\begin{aligned} A &= 0.785 \\ \tau_1 &= 40 \text{ ps} = \text{const} \\ \tau_2 &= (89 \pm 12) \text{ ps} \\ \tau_3 &= (2638 \pm 604) \text{ ps}. \end{aligned}$$

Die Ergebnisse für beiden Rekonstruktionen stimmen im Rahmen des Fehlers überein.

Fluenzabhängige Messungen

Auch für die $(\sqrt{7} \times \sqrt{3})$ -Rekonstruktion wurden fluenzabhängige Messungen durchgeführt (Abbildung 4.27). Es zeigt sich, dass die Zeitkonstanten - wie bei der SIC($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)-Phase - fluenzunabhängig mit:

$$\begin{aligned} \tau_1 &= 40 \text{ ps} = \text{const} \\ \tau_2 &= 100 \text{ ps} = \text{const} \\ \tau_3 &= 2800 \text{ ps} = \text{const} \end{aligned}$$

gewählt werden können. In Abbildung 4.27 sind Messdaten für drei unterschiedliche Anregungsdichten dargestellt. Wie zu erwarten, nimmt der Intensitätseinbruch mit der Fluenz zu. Wobei eine deutliche Abhängigkeit der Amplitude A von der Fluenz zu beobachten ist. Für die geringe Fluenz von 1.0 mJ/cm^2 ist der Einfluss der langen Zeitkonstante τ_3 verschwindend gering.

Für die gezeigten Daten ergeben sich damit folgende Werte für A :

Fluenz (mJ/cm^2)	A
1.0	0.936
3.23	0.759
7.6	0.720

Tabelle 4.4: Fluenzabhängigkeit der Amplitude A für zeitaufgelöste Messungen an $(\sqrt{7} \times \sqrt{3})\text{Pb/Si}(111)$ bei 90 K. Die Zeitkonstanten $\tau_2 = 100 \text{ ps}$ und $\tau_3 = 2800 \text{ ps}$ wurden in den Fits konstant gehalten.

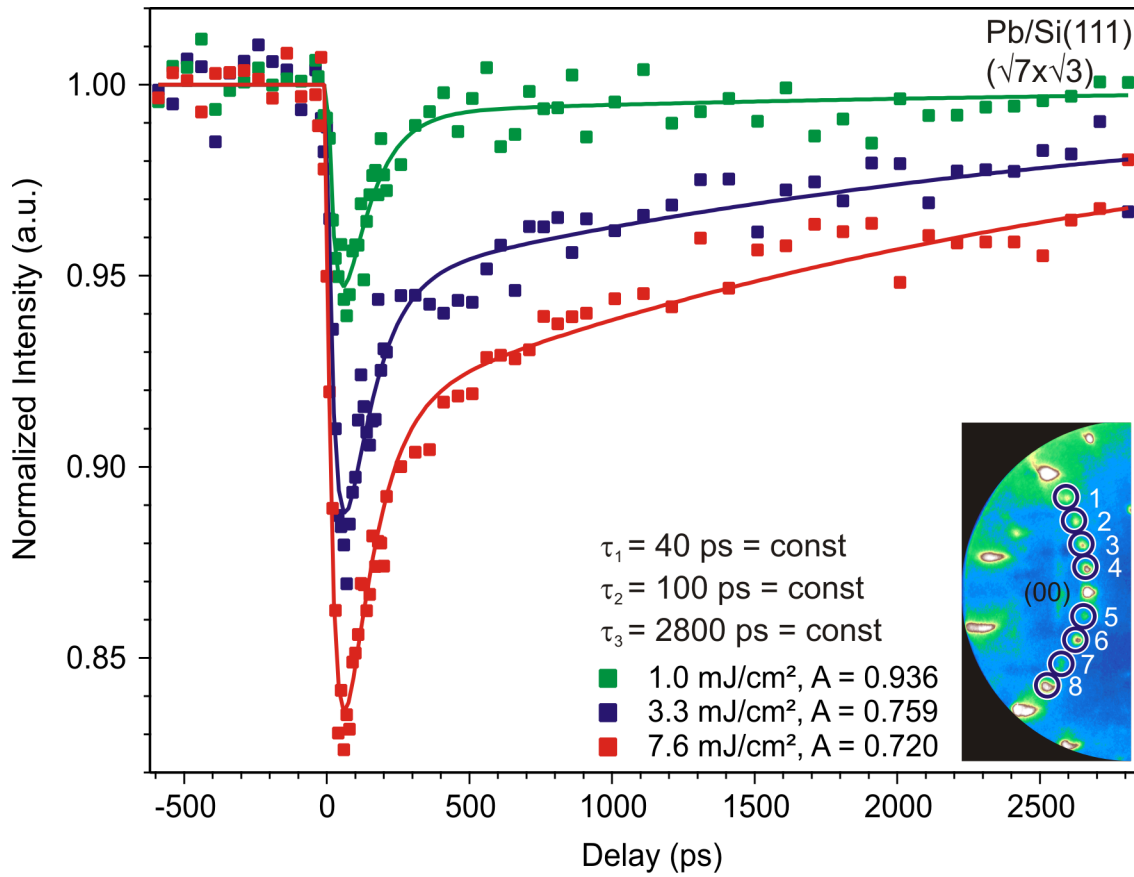


Abbildung 4.27: Fluenzabhängigkeit der zeitaufgelösten Messungen an $(\sqrt{7} \times \sqrt{3})\text{Pb/Si}(111)$ bei 90 K. Für die Fits (durchgezogene Linien) wurden die Zeitkonstanten konstant gehalten. Die Amplitude A zeigt eine Fluenzabhängigkeit. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4.4 zusammengefasst.

In Abbildung 4.28 sind die mittels der Fitfunktion 4.3 bestimmten Werte für $(1 - A)$ (blau) zusammengefasst. Zum Vergleich sind die Datenpunkte für die $\text{SiC}(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -Rekonstruktion (rot) eingetragen. Es ist für beide Phasen eine deutliche Abhängigkeit von $(1 - A)$ von der Fluenz zu beobachten. In beiden Fällen ändert sich $(1 - A)$ von nahezu 0 auf 0.25 – 0.30. Für die hohen Fluenzen deutet sich eine Sättigung an.

Basistemperaturabhängige Messungen

Eine Variation der Basistemperatur der Probe hat sich bei der $(\sqrt{7} \times \sqrt{3})$ -Phase als problematisch herausgestellt, da zu höheren Temperaturen ein Phasenübergang stattfindet (vgl. Abbildung 4.25). Aus diesem Grund wurde die Temperatur nur zwischen 25 K und 90 K variiert. Diese Messungen wurden an mehreren Messtagen auf unterschiedlichen Si-Proben durchgeführt. Auf Grund des schmalen zur Verfügung stehenden Temperaturbereiches lässt sich weder eine eindeutige Aussage über eine Temperaturabhängigkeit von A noch über die Zeitkonstanten treffen. Im Rahmen der Messgenauigkeit stimmte A in allen temperaturabhängigen Messungen überein.

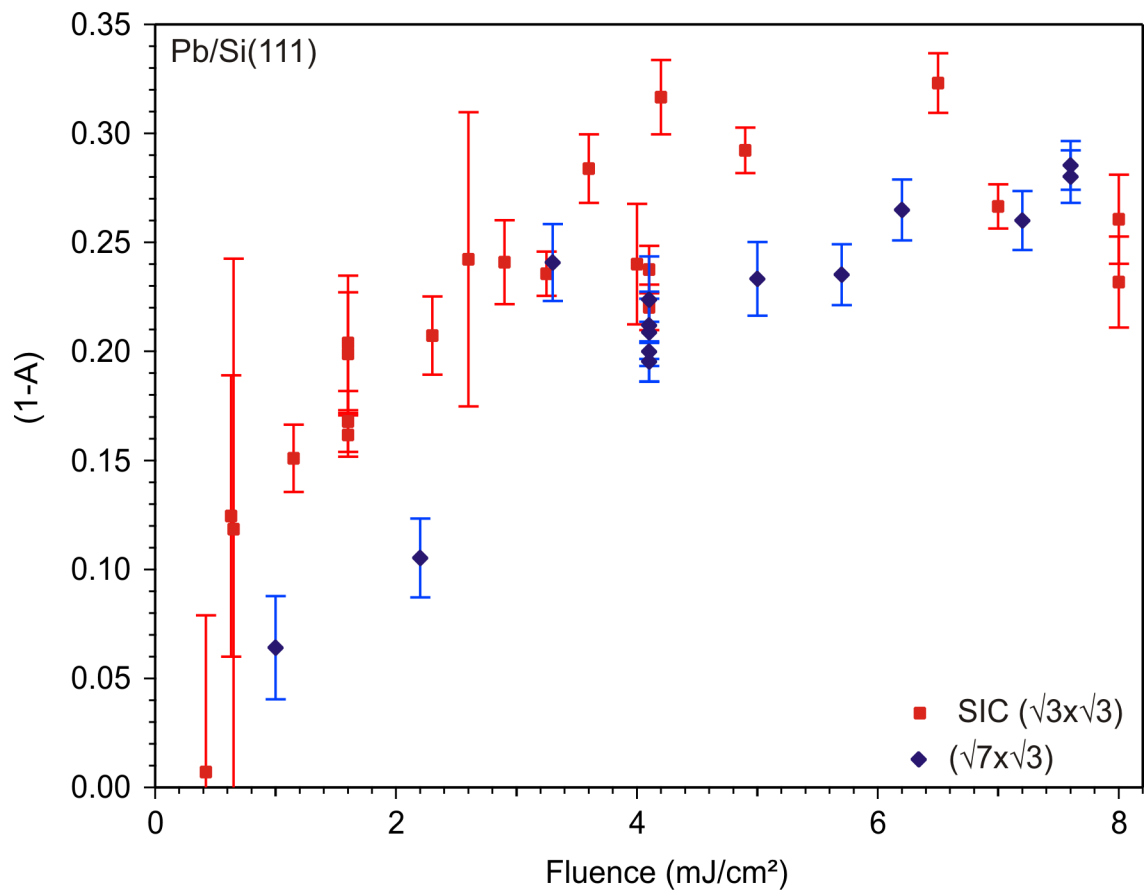


Abbildung 4.28: Vergleich der Fluenzabhängigkeit der Amplitude ($1 - A$) zwischen der SIC($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)- (rot) und der ($\sqrt{7} \times \sqrt{3}$)-Rekonstruktion (blau). Es ist in beiden Fällen eine deutliche Abhängigkeit von der Fluenz zu erkennen. Demnach nimmt der Einfluss der langen Zeitkonstanten τ_3 mit der Fluenz deutlich zu.

Diskussion

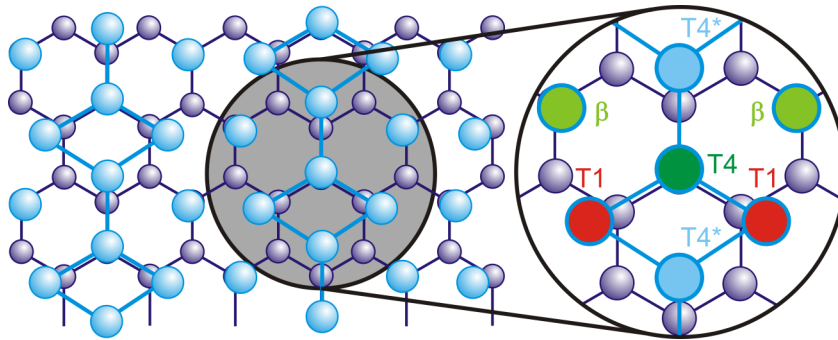


Abbildung 4.29: Skizze zur Verdeutlichung der unterschiedlichen Bindungsplätze der Blei-Atome in der $(\sqrt{7} \times \sqrt{3})$ -Rekonstruktion.

Ein genauerer Blick in das Strukturmodell der $(\sqrt{7} \times \sqrt{3})$ -Rekonstruktion in Abbildung 4.29 zeigt, dass es insgesamt vier unterschiedliche Bindungsplätze für Pb-Atome gibt:

- T1: Das Blei-Atom (rot) ist direkt an ein Si-Atom der obersten Lage gebunden, zusätzlich ist es an zwei weitere Blei-Atome gebunden.
- T4: Dieses Blei-Atom (grün) liegt direkt über einem Si-Atom und ist an drei weitere Blei-Atome gebunden.
- T4*: Im Gegensatz zum T4-Atom, sitzt dieses Blei-Atom (hell-blau) nicht direkt über einem Si-Atom, sondern ist verschoben. Es ist aber auch an drei weitere Pb-Atome gebunden und nicht direkt an das Si-Substrat.
- β : Einzelnes Blei-Atom (hell-grün), das nur Bindungen direkt an das Substrat besitzt. Dieses Strukturelement entspricht der $\beta(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{Pb/Si}(111)$ -Einheitszelle.

Wie bei der $\text{SiC}(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{Pb/Si}(111)$ - treten bei der $(\sqrt{7} \times \sqrt{3})$ -Phase Blei-Atome an T1- und T4-Bindungsplätzen auf. Wie zu erwarten, sind in den zeitaufgelösten Messungen zwei identische Zeitkonstanten zu beobachten: $\tau_2 = 100 \text{ ps}$ für die T1-Mode und $\tau_3 = 2800 \text{ ps}$ für die T4-Mode. Die zusätzlichen T4*-Atome verfügen wie die T4-Atome über keine direkte Bindung zum Si-Substrat und liefern daher das selbe Abklingverhalten wie die T4-Atome. Zusätzlich dazu gibt es jedoch die einzelnen Pb-Atome, die nur durch drei Bindungen an das Si-Substrat und nicht an weitere Pb-Atome gebunden sind. Sollten diese Blei-Atome - der bisherigen Argumentation nach - nicht auch einen Beitrag zu den zeitaufgelösten Signalen liefern?

Da es bisher keine theoretischen Berechnungen für die $\beta(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{Pb/Si}(111)$ -Rekonstruktion gibt, werden im nächsten Abschnitt erste Experimente an der β -Phase vorgestellt.

4.2.3 $\beta(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{Pb/Si}(111)$

Zur Betrachtung, welchen Einfluss eine β -Mode in den zeitaufgelösten Messungen an der $(\sqrt{7} \times \sqrt{3})$ -Rekonstruktion liefert, wurden zusätzlich erste Experimente an $\beta(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{Pb/Si}(111)$ durchgeführt.

Präparation

Zur Präparation einer $\beta(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -Rekonstruktion von Blei auf Si(111) mit einer Bedeckung von unter 1 ML wurden zwei verschiedene Rezepte verglichen. Im ersten Rezept wurde ein dünner Blei-Film (wie in Abschnitt 4.1.2 erläutert) hergestellt, damit wurde bei 90 K der zeitliche und räumliche Überlapp verifiziert. Danach wird die Probe, während der Manipulator eingekühlt ist, mit Direktstrom bei 550 K kurz annealed. Als zweites Rezept wurde zunächst eine $(\sqrt{7} \times \sqrt{3})$ -Rekonstruktion mit einer Bedeckung von ca. 1 ML hergestellt. Dafür wird bei 450°C Blei für sieben Minuten aufgedampft, wobei der Probenhalter auf 75 K gekühlt wird. Durch anschließendes kurzes Erhitzen mittels Stromfluss (0.3 – 0.4 A für 10 s) durch die Probe und teilweiser Desorption des Pb entsteht die $\beta(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -Rekonstruktion mit nur noch 1/3 ML Bedeckung, die auch als β -Phase bezeichnet wird.

Statische Messungen

Bei der statischen, temperaturabhängigen Messung zur Bestimmung der Oberflächen-Debye-Temperatur streuen die Datenpunkte für die einzelnen Nebenreflexe im Vergleich zu den anderen Rekonstruktionen sehr stark, sodass ein Fit der einzelnen Reflexintensitäten nicht möglich ist. Daher wurde die Intensität über vier Überstrukturreflexe gemittelt, um die Oberflächen-Debye-Temperatur abzuschätzen. Die Reflexintensität ist in Abbildung 4.30 in Abhängigkeit von der Temperatur aufgetragen. Im Vergleich zu den Messungen an den anderen Rekonstruktionen zeigt dieses System einen deutlich geringeren Intensitätseinbruch, was ein Hinweis auf eine deutlich höhere Oberflächen-Debye-Temperatur ist. Mit dem Impulsübertrag Δk_0 ergibt sich aus dem Debye-Waller-Faktor eine Oberflächen-Debye-Temperatur von (136 ± 15) K. Der Fehler ist hierbei groß, da die Auswertung nicht für die einzelnen Reflexe erfolgte und auch der unterschiedliche Impulsübertrag nicht berücksichtigt wurde. Trotzdem ist zu erkennen, dass der ermittelte Wert deutlich höher als bei den anderen untersuchten Pb-Adsorbatsystemen ist [62].

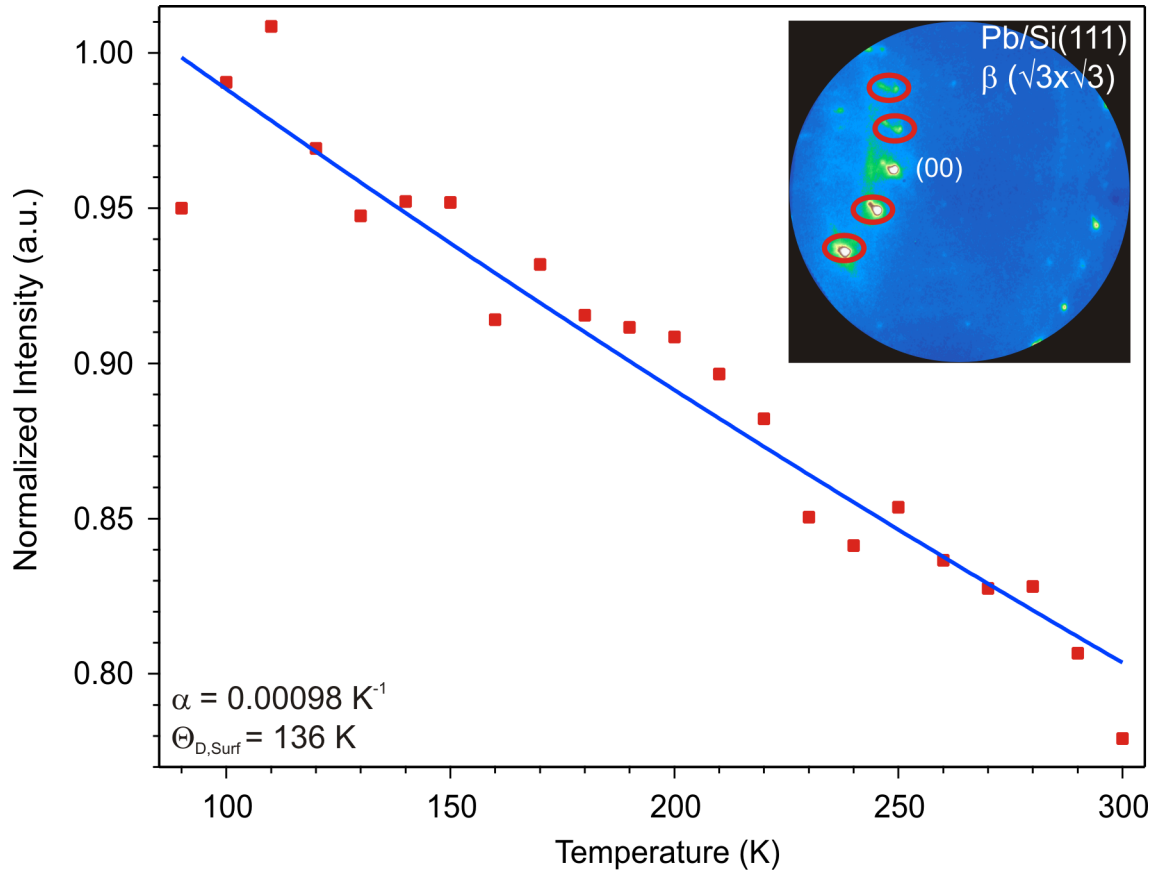


Abbildung 4.30: $\beta(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{Pb/Si}(111)$: Bestimmung der Oberflächen-Debye-Temperatur in einem statischen Experiment. Die gezeigten Datenpunkte ergeben sich aus der Mittelung der Reflexintensität der im Inset markierten Überstruktur-Reflexe. Es wird über Hin- und Rückweg gemittelt. Aus dem exponentiellen Fit (blaue, durchgezogene Linie) ergibt sich eine Oberflächen-Debye-Temperatur von (136 ± 15) K.

Zeitaufgelöste Messungen

Zur Abschätzung des Einflusses der β -Mode auf die zeitaufgelösten Messungen an der $(\sqrt{7} \times \sqrt{3})$ -Rekonstruktion wurden TR-RHEED-Messungen an der $\beta(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{Pb/Si}(111)$ -Phase durchgeführt. In Abbildung 4.31 sind exemplarisch Daten einer Messung bei einer Basistemperatur von 90 K und einer Anregungsfluenz von 7.5 mJ/cm^2 dargestellt. Es ist erst bei Anregungsfluenzen von über 4 mJ/cm^2 ein Effekt zu beobachten. Im Gegensatz zu den anderen Blei-Adsorbatsystemen ist es hier nicht möglich, über die einzelnen Überstruktur-Reflexe zu mitteln, da sie einen stark unterschiedlichen Verlauf in den zeitaufgelösten Messungen zeigen. Einer der gezeigten Reflexe, Nr.4, zeigt sogar nach einem sehr kleinen, schnellen Einbruch einen Intensitätsanstieg. Zur Beschreibung dieses unerwarteten Verhaltens müssen je nach Reflex unterschiedliche Fitfunktionen herangezogen werden. In Abbildung 4.31 wird eine rein phänomenologische Beschreibung des Datenverlaufes für Reflex 1 und 4 mit Fitfunktion 4.3 und für Reflex 2 und 3 mit Funktion 4.2 vorgestellt. Reflex 1 zeigt für das Abregeverhalten zwei Zeitkonstanten, eine kurze in der Größenordnung von 300 ps und

eine Länge von > 5000 ps. Reflex 4 zeigt zunächst einen schnellen Einbruch mit $\tau_2 = 100$ ps, der von einem Intensitätsanstieg mit einer Abfallkonstante von $\tau_3 = 600$ ps überlagert wird. Reflex 3 kann mit einer einzelnen Zeitkonstante von 2500 ps gefittet werden. Diese Zeitkonstante beschreibt den Langzeit-Verlauf von Reflex 2 ebenfalls. Die Datenpunkte zeigen jedoch bei 100 – 500 ps eine deutliche Abweichung von dem Fit. Dieses stark unterschiedliche Verhalten für die β -Phase wurde im Experiment mehrfach beobachtet. Bei einer geringfügigen Variation des Einfallwinkels des Elektronenstrahls ändert sich das Verhalten der Reflexe: In Reflex 4 kann so auch nur ein Einbruch mit einer einzelnen Zeitkonstante von ca. 2500 ps beobachtet werden. Bei der Betrachtung eines normierten Differenzbildes aus RHEED-Bild mit und ohne Pump-Puls für eine Delayzeit von 200 ps ist in Abbildung 4.32 a) zu erkennen, dass Reflexe Teile ein unterschiedliches Verhalten zeigen. Teilweise ist ein Intensitätseinbruch (blau), teilweise ein Anstieg (rot) zu sehen. Ein Vergleich mit dem RHEED-Bild in b) zeigt, dass in diesen Bereichen Kikuchi-Linien durch die Beugungsreflexe laufen (angedeutet durch die hellgrauen Linien).

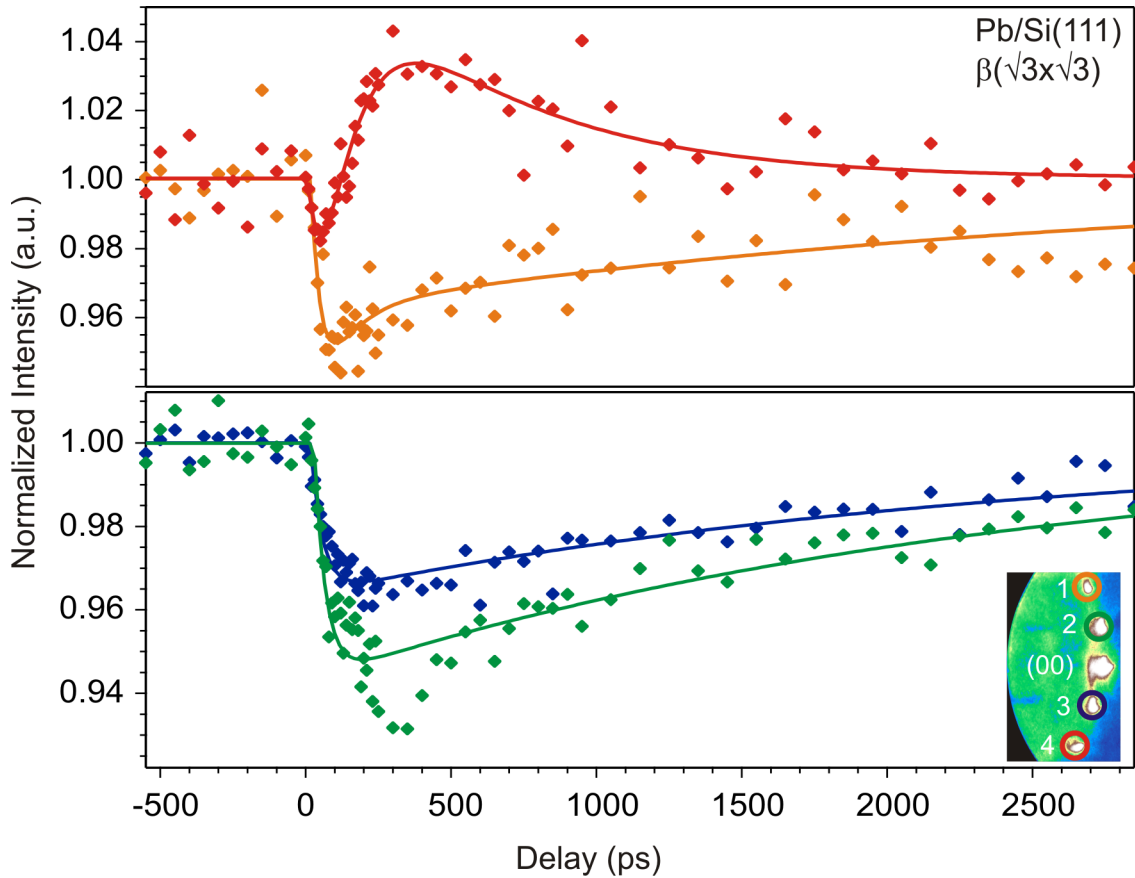


Abbildung 4.31: Zeitaufgelöste Messung an $\beta(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{Pb/Si}(111)$ bei 90 K mit einer Anregungsfluenz von 7.5 mJ/cm^2 . Es ist das zeitliche Verhalten für die vier markierten Überstruktur-Reflexe dargestellt. Reflex 1 und 4 wurden mit der Fit-Funktion 4.3, Reflex 2 und 3 mit 4.2 beschrieben.

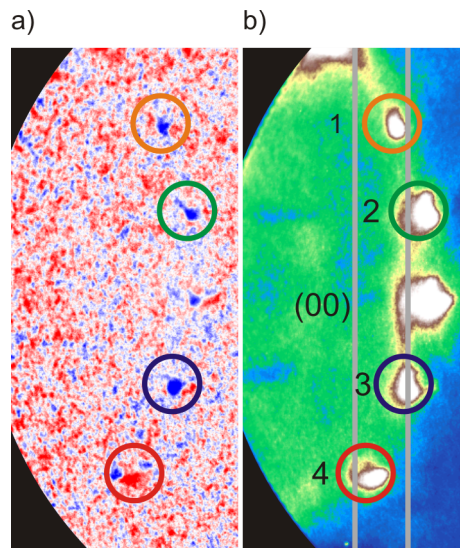


Abbildung 4.32: $\beta(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{Pb/Si}(111)$: Vergleich eines a) normierten Differenzbildes für eine Delayzeit von 200 ps und b) eines RHEED-Bildes. Das Differenzbild wird aus RHEED-Bildern mit und ohne Pump-Puls für eine Delayzeit von 200 ps gebildet. Die roten Bereiche entsprechen einem Intensitätsgewinn, die blauen einem Einbruch. Es ist zu erkennen, dass die markierten Reflexe in rote und blaue Bereiche aufgespalten sind. Ein Vergleich mit dem RHEED-Bild b) zeigt, dass an diesen Stellen Kikuchi-Linien durch die Beugungsreflexe laufen (angedeutet durch die hellgrauen Linien).

Diskussion

Die zeitaufgelösten Messungen an der $\beta(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{Pb/Si}(111)$ -Rekonstruktion zeigen bei hinreichend großen Anregungsfluenzen deutliche Signale, die von Reflex zu Reflex und von Winkel zu Winkel stark variieren. Ein solches Verhalten lässt sich nicht mit einem Debye-Waller-Effekt erklären. Im Rahmen des Debye-Waller-Effektes sind nur Intensitätseinbrüche beim Erhöhen der Proben­temperatur möglich.

Wie bereits in Abschnitt 3.3 erwähnt, wird in der Literatur für die $\beta(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -Rekonstruktion von Pb auf Si(111) ein Phasenübergang zu einer (3×3) -Struktur bei 86 K diskutiert [9, 10, 22, 49]. In dem in Abbildung 4.33 b) gezeigten LEED-Bild der Probe aus Messung 4.31, aufgenommen bei 90 K, sind an den Positionen der (3×3) -Reflexe Streifen zu erkennen, die „Waben“ formen. Ein ähnliches Phänomen ist in einer RHEED-Studie in [49] zu beobachten: Dort bilden sich während des Phasenübergangs Streaks mit einer (3×3) -Periodizität, die beim Abkühlen von RT aus stärker werden. In den RHEED-Bildern der gezeigten zeitaufgelösten Messung waren jedoch keine zusätzlichen Streaks zu beobachten. Auch die Basistemperatur von 90 K liegt nah an der aus der Literatur bekannten Phasenübergangstemperatur von 86 K. Eine mögliche Erklärung für den Intensitätsgewinn im zeitlichen Überlapp wäre somit ein Phasenübergang.

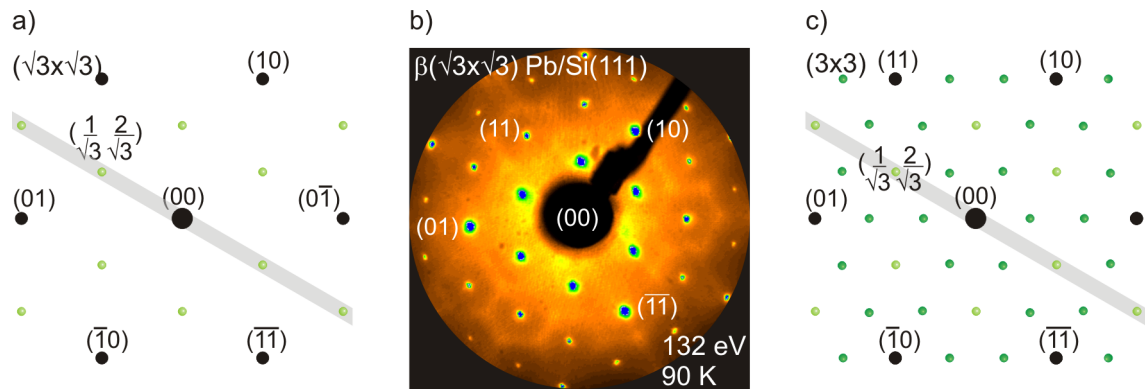


Abbildung 4.33: Phasenübergang der $\beta(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{Pb/Si}(111)$ -Phase zur (3×3) -Phase. In a) und c) sind jeweils die schematischen LEED-Bilder abgebildet. In der Mitte unter b) befindet sich ein gemessenes LEED-Bild bei 90 K. Die „Waben“, die sich im LEED-Bild andeuten, liegen an den Positionen der (3×3) -Reflexe.

Das dynamische Verhalten der Beugungsreflexe scheint jedoch durch Kikuchi-Linien in einen Teil mit Intensitätsanstieg und in einen mit -verlust aufgespalten zu sein. Wird der Einfallswinkel des Elektronenstrahls variiert, sodass die Kikuchi-Linien nicht mehr durch die analysierten Reflexe laufen, so ist in allen Reflexen ein Einbruch mit einer Abregungskonstante von ca. 1500 ps zu beobachten. Der Intensitätsanstieg könnte demnach auch über einen dynamischen Effekt in den Kikuchi-Linien erklärt werden. Die Kikuchi-Linien werden durch inelastische und danach elastische Streuprozesse im Substrat hervorgerufen (Abschnitt 1.1.4). Ein dynamischer Effekt in den Kikuchi-Linien bedeutet, dass das Substrat angeregt wird. Wie bereits erwähnt, ist ein 3PPE-Prozess notwendig, um das Silizium-Substrat mit einer Photonenenergie von 1.5 eV anzuregen. Der beobachtete Effekt sollte demnach stark fluenzabhängig sein. Die Tatsache, dass bei der $\beta(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -Rekonstruktion ein zeitaufgelöstes Signal erst bei hohen Anregungsfluenzen von über 4 mJ/cm² zu beobachten ist, spricht für diesen Effekt. Eine erste Darstellung der Abhängigkeit des Intensitätseinbruchs für Reflex 2 und 3 ist in Abbildung 4.34 zu finden. Der Wert für 2.6 mJ/cm² liegt im Rahmen des Rauschens. An die Messpunkte wurde ein Power-Fit angepasst. Es ergibt sich im Rahmen des Fehlers ein Exponent von 2. Es ist eindeutig kein linearer Zusammenhang zu beobachten. Zur Verdeutlichung ist im Inset der Abbildung 4.34 $\sqrt{\Delta I}$ gegen die Anregungsfluenz aufgetragen. In dieser Darstellung ist ein eindeutig linearer Zusammenhang zu erkennen. Eine Erklärung, warum ein 2PPE- und nicht der erwartete 3PPE-Prozess beobachtet wird, kann die Anregung eines Oberflächenzustandes des Silizium-Substrats sein. Zur weiteren Klärung wurden TR-RHEED-Experimente an reinen Si(111)-Flächen durchgeführt. Mit Anregungsfluenzen < 8 mJ/cm² ist keine Intensitätsänderung zu beobachten. Bei den für die $\beta(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -Rekonstruktion verwendeten Fluenzen von bis zu 10 mJ/cm² ist jedoch ein Effekt zu beobachten: Die Intensität des (00)-Reflexes bricht um ca. 1% ein. Das bedeutet, dass in Experimenten mit Anregungsfluenzen $\leq 8 \text{ mJ/cm}^2$ (nahezu alle hier vorgestellten Experimente) weiterhin eine direkte Anregung des Si-Substrats ausgeschlossen werden kann. Wird die Fluenz bis auf 10 mJ/cm² erhöht, so kann auch das Si-Substrat angeregt werden. In diesen Fällen, wie in den Messungen an $\beta(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{Pb/Si}(111)$ und $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{Bi/Si}(111)$, muss genau untersucht werden, welcher Effekt beobachtet wird. Einen Aufschluss gibt die bereits diskutierte Fluenz-Abhängigkeit. Im Falle der reinen $(7 \times 7)\text{Si}(111)$ -Fläche ist die Abhängigkeit des Intensitätseinbruchs eindeutig

nicht linear, wie auch in Abbildung 4.34 für die β -Phase.

In der Literatur wird über eine Ablenkung des Elektronenstrahls durch Raumladungen auf der Probenoberfläche und eine dadurch verursachte Verschiebung der Beugungsreflexe in TR-RHEED-Experimenten berichtet [85, 91]. In diesen Experimenten wurden jedoch erst bei deutlich höheren Fluenzen ($> 20 \text{ mJ/cm}^2$ bis zu 70 mJ/cm^2) Effekte beobachtet. Aus diesem Grund werden Raumladungseffekte zu diesem Zeitpunkt nicht berücksichtigt.

Mit Hilfe der Daten für die β -Phase von Pb/Si(111) lässt sich somit keine Aussage dazu treffen, wie der Beitrag der β -Pb-Atome (vgl. Abbildung 4.29) in den zeitaufgelösten Daten der $(\sqrt{7} \times \sqrt{3})\text{Pb/Si}(111)$ -Rekonstruktion aussieht.

Eine ausführliche Untersuchung der $\beta(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -Rekonstruktion mit fluenz-, basistemperatur- und winkelabhängigen Messungen findet in der Diplomarbeit von Jörg Reimann statt [100].

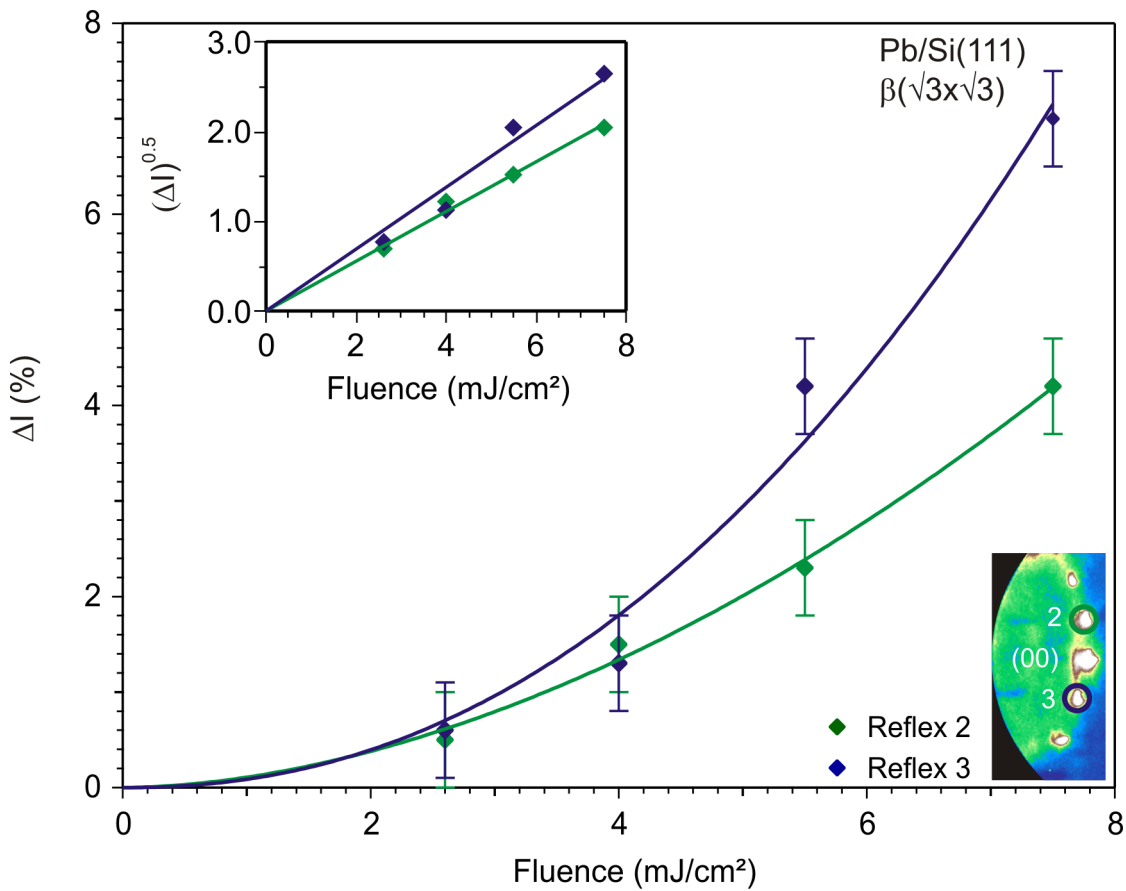


Abbildung 4.34: Fluenzabhängigkeit des Intensitätseinbruchs für zeitaufgelöste Messung an $\beta(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{Pb/Si}(111)$ bei 90 K. Es ist ΔI für die zwei markierten Überstruktur-Reflexe dargestellt. ΔI ergibt sich aus den Parametern der Fitfunktion 4.2. ΔI ist in beiden Fällen proportional zu Fluence^2 . Im Inset ist zur Verdeutlichung $\sqrt{\Delta I}$ gegen die Fluenz aufgetragen. Hier ist deutlich ein linearer Zusammenhang zu erkennen.

4.2.4 Weitere Adsorbatsysteme

Nachdem die $\beta(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{Pb/Si}(111)$ -Rekonstruktion kein ideales Modellsystem darstellt, um das dynamische Verhalten einer $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -Rekonstruktion mit $1/3$ ML zu bestimmen, wurden weitere Adsorbatsysteme untersucht.

4.2.4.1 $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{Bi/Si}(111)$

Präparation

Es wurde eine durch Bismuth induzierte $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -Rekonstruktion präpariert, indem auf $\text{Si}(111)$ - (7×7) nach dem Flashen entweder a) einige Lagen Bismuth bei RT oder 90 K aufgedampft wurden und dieser Film bei 420°C für 10 s annealed wurde oder b) direkt bei erhöhten Temperaturen aufgedampft wurde. Im Fall b) wurde die Probe mit Direktstrom auf 420°C geheizt, während der Manipulator und Probenhalter bei 90 K gehalten werden. Die Präparation a) wurde vor dem LEED verfolgt und der Heizvorgang abgebrochen, sobald $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -Reflexe sichtbar waren. Während des Aufdampfens in Rezept b) wurde mit dem RHEED das Beugungsbild beobachtet und die Deposition abgebrochen, wenn scharfe $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -Reflexe erschienen sind.

Statische Messungen

In statischen, temperaturabhängigen Messungen zur Bestimmung der Oberflächen-Debye-Temperatur für die $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{Bi/Si}(111)$ -Phase streuen die Datenpunkte für die einzelnen Nebenreflexe im Vergleich zu den bisher gezeigten Daten sehr stark, sodass über vier Nebenreflexe gemittelt wird, um die Oberflächen-Debye-Temperatur abzuschätzen. Die Reflexintensität ist in Abbildung 4.35 in Abhängigkeit von der Temperatur aufgetragen. Es liegt ein geringer Intensitätseinbruch und somit eine hohe Oberflächen-Debye-Temperatur vor. Aus dem gemittelten Debye-Waller-Faktor berechnet sich eine Oberflächen-Debye-Temperatur von (95 ± 20) K. Der Fehler ist hierbei groß, da die Auswertung über die Reflexe gemittelt und nicht für die einzelnen Reflexe erfolgte. Auch der unterschiedliche Impulsübertrag wurde nicht berücksichtigt.

Zeitaufgelöste Messungen

In den zeitaufgelösten Messungen an beiden Rezepten ist kein Unterschied im Verhalten des (00)-Reflexes und der Nebenreflexe zu beobachten. Das bedeutet, dass keine Bismuth-Inseln auf der Oberfläche entstanden sind. In Abbildung 4.36 ist das Verhalten der Nebenreflexe exemplarisch für eine Probe gezeigt, die mit Rezept a) präpariert wurde. Der beobachtete Intensitätseinbruch ist sehr klein - wie bei der hohen Oberflächen-Debye-Temperatur zu erwarten - und konnte, wie bei der $\beta(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{Pb/Si}(111)$ -Phase in Abschnitt 4.2.3, erst mit hohen Anregungsfluenzen beobachtet werden. Die blauen Datenpunkte stammen aus einer Messung mit einer Fluenz von 3.25 mJ/cm^2 , die roten aus einer 9.75 mJ/cm^2 . Diese Fluenzen sind nur durch den Einbau einer zusätzlichen Linse zur Verkleinerung des Pumpstrahl-Durchmessers und somit Erhöhung der Anregungsfluenz möglich. Ohne diese Änderungen ist die Fluenz auf ca. 2.5 mJ/cm^2 begrenzt, und es ist kein Signal zu

beobachten. Auch damit ist der Intensitätseinbruch in der blauen Kurve $\Delta I < 2\%$ und ist somit nur unter optimalen Laserstabilitätsbedingungen experimentell zu beobachten.

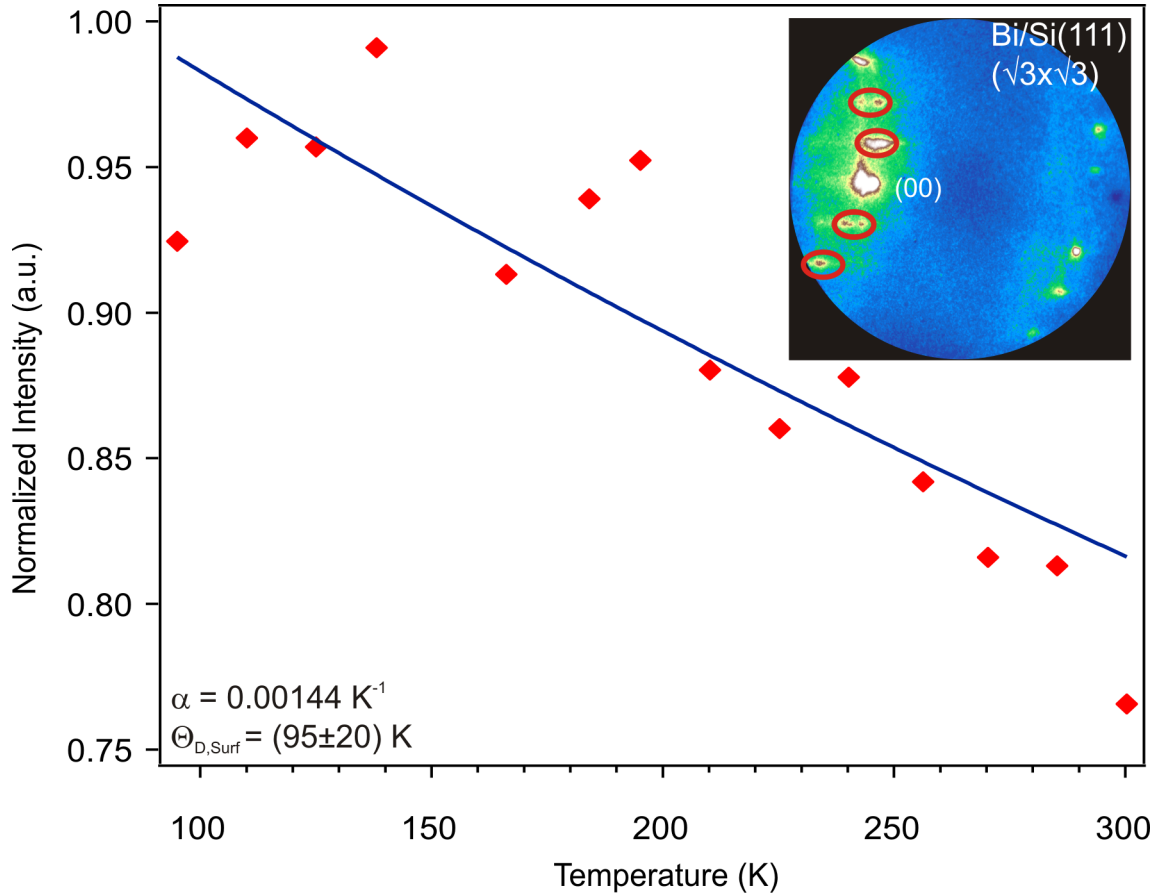


Abbildung 4.35: $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{Bi/Si}(111)$: Bestimmung der Oberflächen-Debye-Temperatur in einem statischen Experiment. Die gezeigten Datenpunkte ergeben sich aus der Mittelung der Reflexintensität der im Inset markierten Überstruktur-Reflexe. Aus dem exponentiellen Fit (blaue, durchgezogene Linie) ergibt sich eine Oberflächen-Debye-Temperatur von (95 ± 20) K.

Das Abkühlverhalten kann mit der Fitfunktion 4.2 mit einer Zeitkonstante für das Abkühlen beschrieben werden. Es wurde unabhängig vom Rezept eine Zeitkonstante $\tau_2 < 1000$ ps beobachtet. Die Werte streuen zwischen 1000 ps und 4000 ps, was darauf zurückzuführen ist, dass die meisten Messungen bei einer Fluenz von 4.0 mJ/cm^2 durchgeführt wurden, um das Bismuth im Experiment nicht direkt wieder zu desorbieren. Das beobachtete Signal lag also in den meisten Fällen bei ca. 2%, und der Fehler bei der Bestimmung der Zeitkonstanten ist dementsprechend groß.

In Abbildung 4.37 ist eine Fluenzabhängigkeit des Intensitätseinbruches dargestellt. Obwohl nur zwei Datenpunkte für Messungen an einer Präparation und der Ursprung vorhanden sind, ist im Vergleich zu den Daten für die von $\beta(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{Pb/Si}(111)$ in Abbildung 4.34 eine lineare Abhängigkeit zu erkennen.

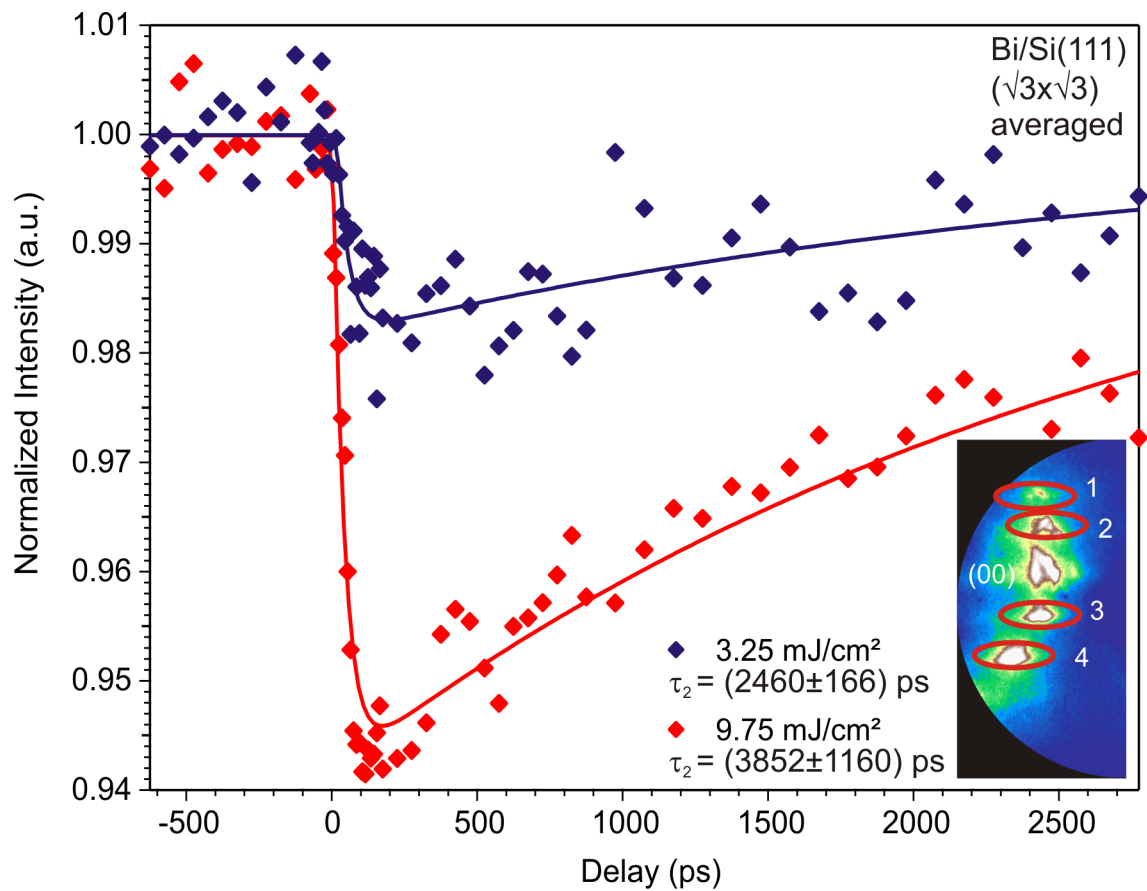


Abbildung 4.36: Zeitaufgelöste Messung an ($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)Bi/Si(1 1 1) bei 90 K und mit zwei Anregungsfluenzen. Das Verhalten kann mit der Fitfunktion 4.2 mit einer Zeitkonstante für das Abkühlen beschrieben werden. Der beobachtete Intensitätseinbruch ist sehr klein.

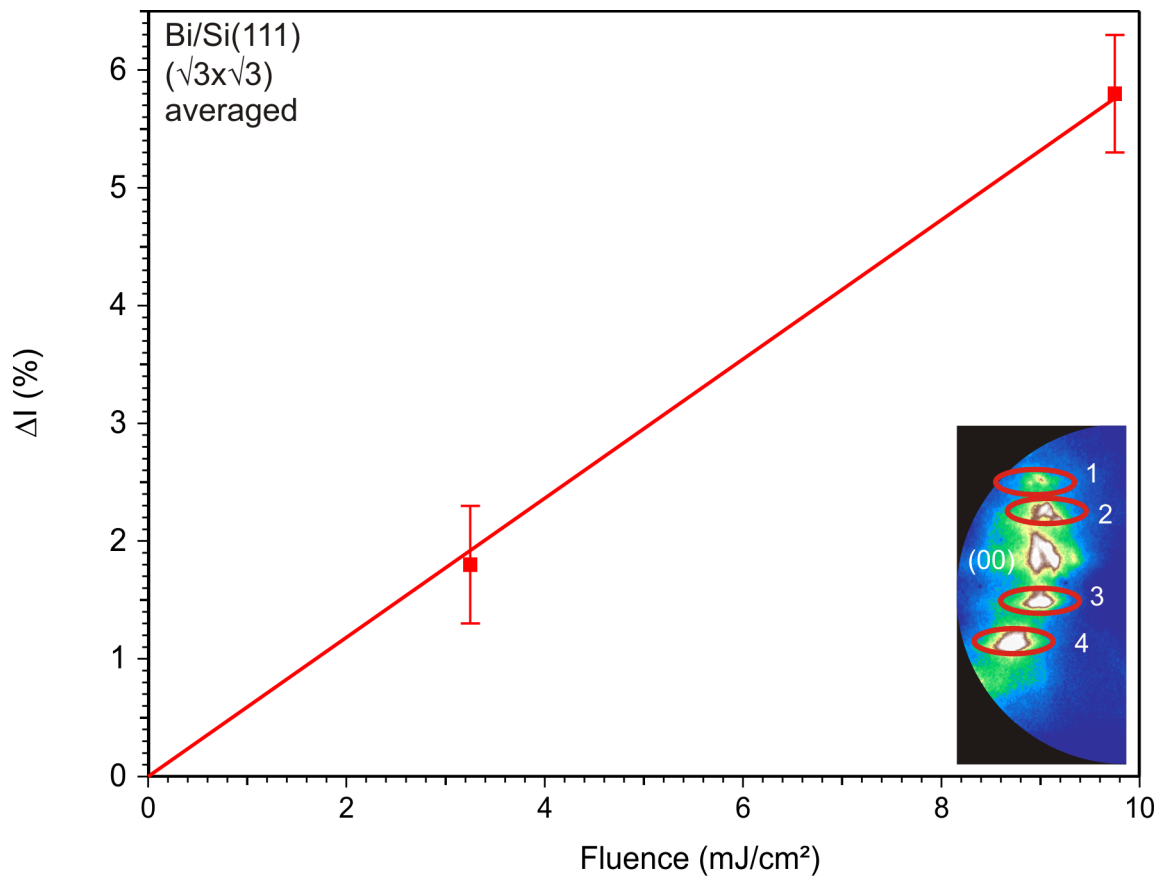


Abbildung 4.37: Fluenzabhängigkeit des Intensitätseinbruchs für zeitaufgelöste Messung an ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)Bi/Si(111) bei 90 K. Es ist ΔI für die Mittelung über die markierten Überstruktur-Reflexe dargestellt. ΔI ergibt sich aus den Parametern der Fitfunktion 4.2 und ist linear abhängig von der Anregungsfluenz.

4.2.4.2 $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{Ag/Si}(111)$

Präparation

Eine $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{R}30^\circ$ -Rekonstruktion wurde durch Aufdampfen von Silber bei erhöhten Temperaturen hergestellt. Zunächst wurde eine $\text{Si}(111)(7 \times 7)$ -Rekonstruktion durch Flashen präpariert, danach wurde die Probe durch Direktstrom auf eine Temperatur von 600°C gebracht und so lange Ag deponiert (ca. 90 s), bis im RHEED $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -Reflexe sichtbar waren. LEED- und RHEED-Bilder sind in Abbildung 3.16 zu sehen. Da bei erhöhten Temperaturen aufgedampft wird, wird davon ausgegangen, dass die Bedeckung nicht deutlich über der Minimal-Bedeckung von $\frac{1}{3}$ ML für eine $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ liegt.

Statische Messungen

Zur Abschätzung einer Oberflächen-Debye-Temperatur wurden LEED-Bilder bei fünf Temperaturen zwischen RT und 50 K bei den Energien 90 eV, 120 eV und 139 eV aufgenommen. Die Reflexintensität wurde in Abhängigkeit der Temperatur für vier Überstruktur-Reflexe ausgewertet. Als grobe Abschätzung ergibt sich für die Oberflächen-Debye-Temperatur von $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{Ag/Si}(111)$ ein Wert von (99 ± 20) K. Dieses Ergebnis ist vergleichbar mit den Resultaten für das $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{Bi/Si}(111)$ - und $\beta(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{Pb/Si}(111)$ -System.

Zeitaufgelöste Messungen

In diversen zeitaufgelösten Experimenten mit Fluenzen bis zu 2.5 mJ/cm^2 ist keine Intensitätsänderung in den Überstruktur-Reflexen zu beobachten. Es wurden sowohl direkt vor als auch nach den Messungen in derselben Probenposition Experimente an dünnen Ag- oder Bi-Filmen durchgeführt, in denen eindeutige Signale vorhanden sind. Es handelt sich demnach um kein Justageproblem. Eine Beispielmessung bei 90 K und 2.3 mJ/cm^2 ist in Abbildung 4.38 dargestellt. Es wurde über die Intensität der vier markierten Überstruktur-Reflexe gemittelt. Der Zeitnullpunkt ist aus einer Bismuth-Justage-Messung bekannt. Es ist kein Signal zu erkennen, d. h. der Intensitätseinbruch ist entweder geringer als das Signalrauschen oder gar nicht vorhanden.

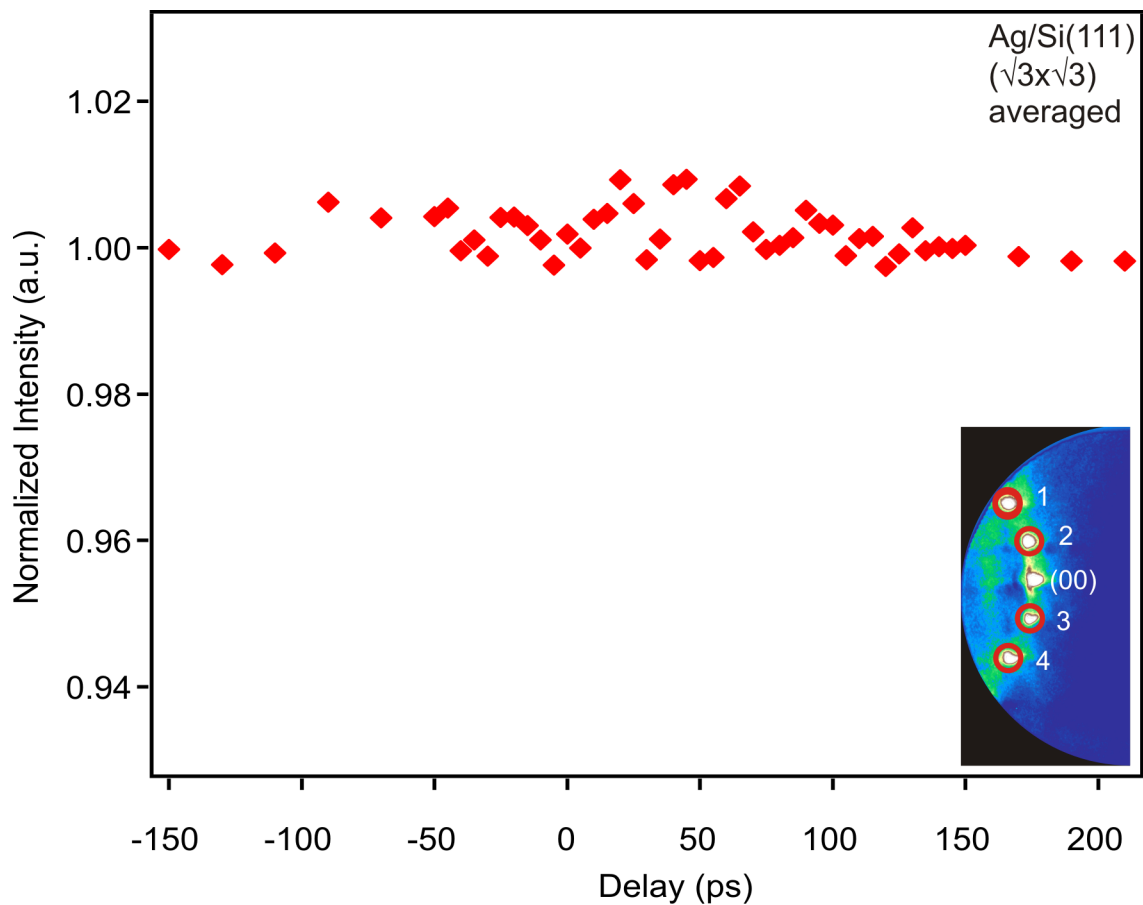


Abbildung 4.38: Zeitaufgelöste Messung an ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)Ag/Si(111) bei 90 K und 2.3 mJ/cm². Die Datenpunkte ergeben sich aus der gemittelten Intensität der vier markierten Überstruktur-Reflexe. Der Zeitnullpunkt ist aus einer Bismuth-Justage-Messung bekannt. Es ist kein Einbruch zu erkennen.

4.2.4.3 ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)In/Si(111) und ($\sqrt{31} \times \sqrt{31}$)In/Si(111)

Präparation

Die ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)In/Si(111)-Phase wird präpariert, indem 90 s lang mit einer Startleistung des Elektronenstoßverdampfers von 21 W Indium aufgedampft wird. Die Probe wird dabei mit Direktstrom auf 700 K geheizt. Die ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)-Phase tritt bei einer Bedeckung von 0.25 bis 0.6 ML Indium auf.

Wird 120 s lang aufgedampft, so bildet sich, wie im Phasendiagramm 3.17 zu sehen, die ($\sqrt{31} \times \sqrt{31}$)-Rekonstruktion mit der nächst höheren Bedeckung. Diese Präparationen wurden im RHEED beobachtet.

Zeitaufgelöste Messungen

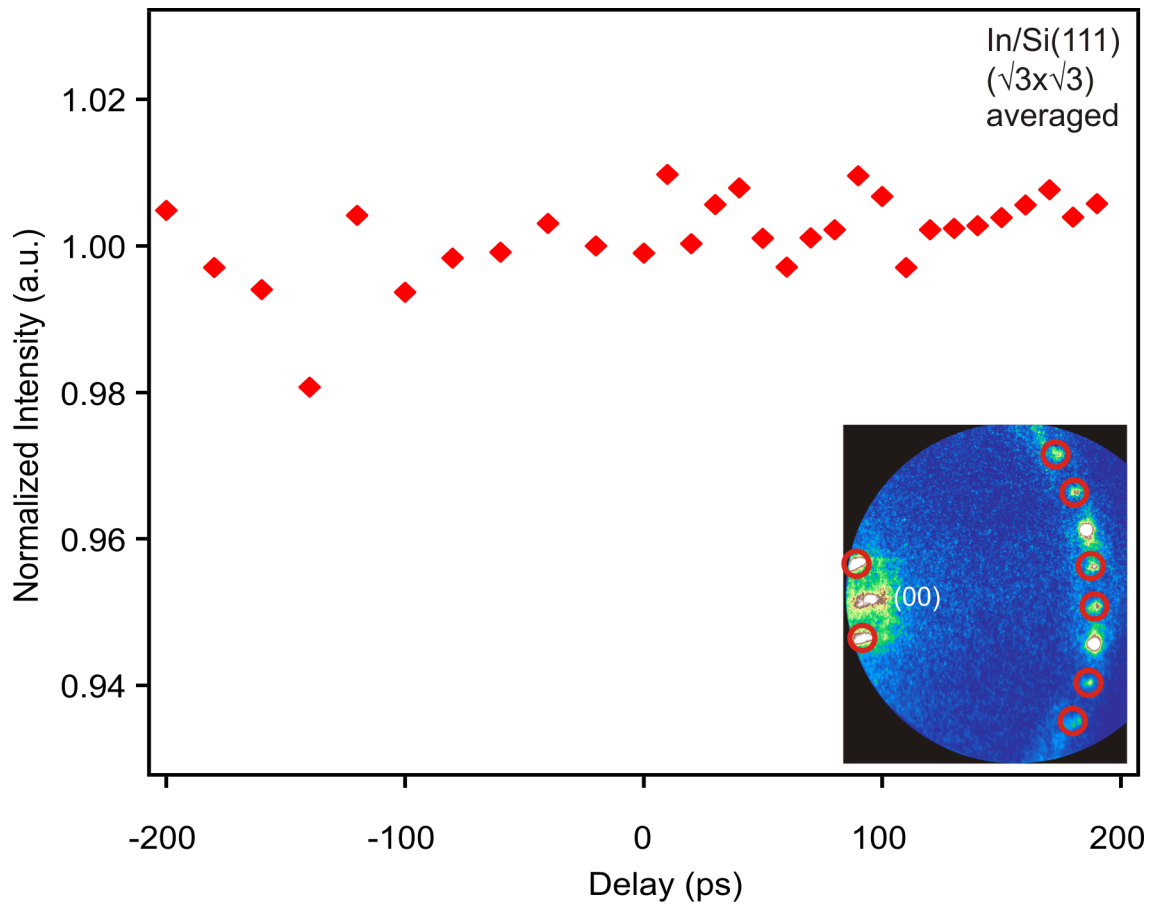


Abbildung 4.39: Zeitaufgelöste Messung an $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{In/Si}(111)$ bei 50 K und 2.3 mJ/cm^2 . Die Datenpunkte ergeben sich aus der gemittelten Intensität der acht markierten Überstruktur-Reflexe. Der Zeitnullpunkt ist aus einer Blei-Justage-Messung bekannt.

Auch an den beiden Indium-Rekonstruktionen im Submonolagen Bereich wurden TR-RHEED-Experimente durchgeführt. In den Abbildungen 4.39 und 4.40 sind Daten für die $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ - und $(\sqrt{31} \times \sqrt{31})$ -Phasen aufgetragen. Beide Messungen fanden bei 50 K Basistemperatur und einer Anregungsfluenz von 2.3 mJ/cm^2 statt. Die $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -Messung gestaltete sich schwierig, da in allen Experimenten nach ca. 10 Minuten Beleuchtung mit dem Pumplaser die $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -Reflexe verschwanden. Aus diesem Grund ist in der Abbildung 4.39 nur ein kleiner Delayzeit-Bereich abgebildet, in dem die Reflexe zumindest noch schwach vorhanden waren. Unabhängig von dieser Problematik sind in den beiden exemplarischen Messkurven - und auch in keiner anderen - keine Einbrüche beim zeitlichen Überlapp zu beobachten. Die Datenpunkte ergeben sich jeweils aus der Mittelung über die markierten Überstruktur-Reflexe. In beiden Fällen wurden zu Beginn des Messtages der räumliche Überlapp und die Position des zeitlichen Überlapps mit einer TR-RHEED-Messung an einem bei RT präparierten Blei-Film bestimmt.

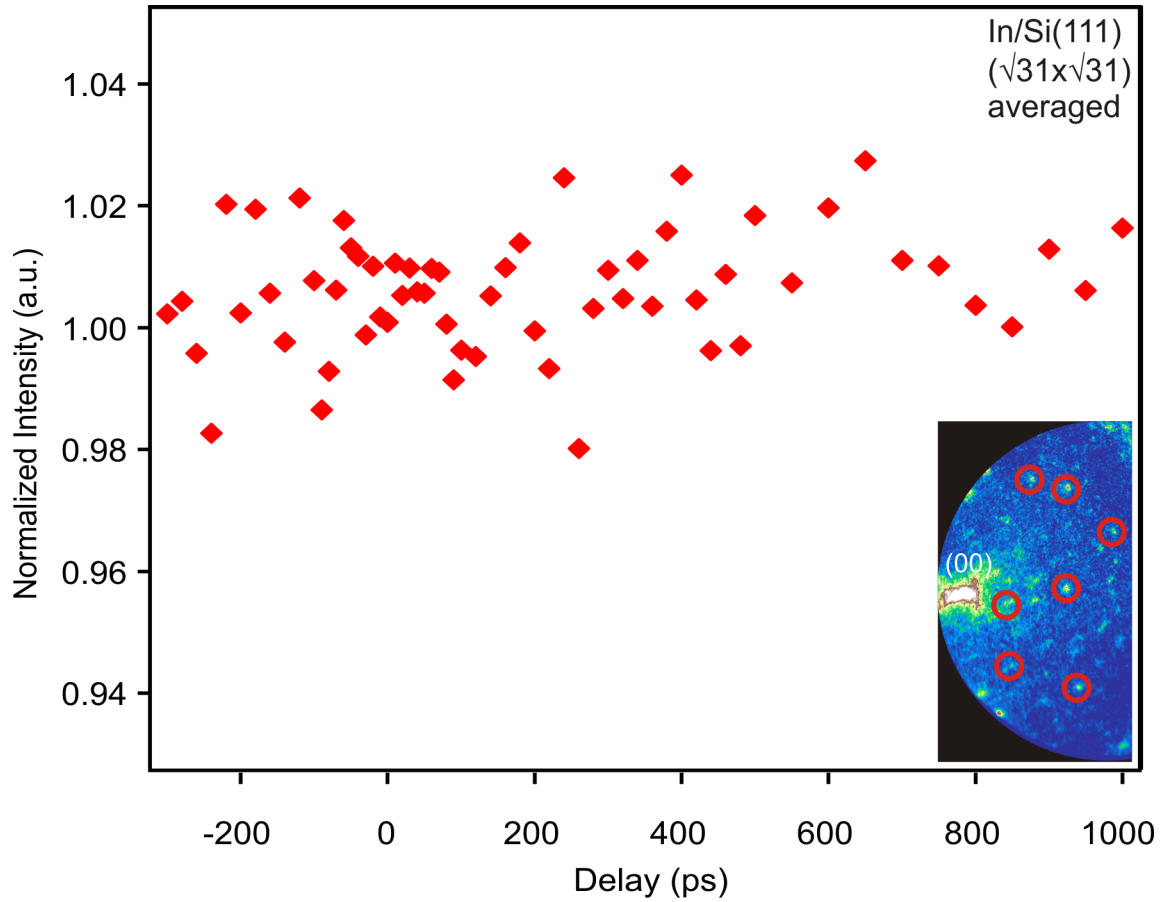


Abbildung 4.40: Zeitaufgelöste Messung an $(\sqrt{31} \times \sqrt{31})\text{In/Si}(111)$ bei 50 K und 2.3 mJ/cm^2 . Die Datenpunkte ergeben sich aus der gemittelten Intensität der sieben markierten Überstruktur-Reflexe. Der Zeitnullpunkt ist aus einer Blei-Justage-Messung bekannt. Es ist kein Einbruch im Signal zu erkennen.

4.2.4.4 Diskussion

Adsorbatsysteme mit einer Bedeckung von unter 1 ML zeigen nur sehr kleine Intensitätseinbrüche in TR-RHEED-Experimenten bei hohen Anregungsfluenzen (im Falle von Bi in Abschnitt 4.2.4.1). Bei geringeren Anregungsfluenzen sind gar keine Signale zu beobachten (Ag in Abschnitt 4.2.4.2 und In in Abschnitt 4.2.4.3). Für Bi wird eine Oberflächen-Debye-Temperatur von $(95 \pm 20) \text{ K}$ abgeschätzt, die genau wie die der $\text{Pb/Si}(111)\text{-}\beta$ -Phase, deutlich höher ist als die für dünne Filme, Inseln oder die ausführlich untersuchten $\text{SIC}(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ und $(\sqrt{7} \times \sqrt{3})\text{Pb/Si}(111)$ -Phase. Ein geringerer, erst bei hohen Fluenzen sichtbarer Intensitätseinbruch ist dadurch zu erklären.

Im Falle von der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{Bi/Si}(111)$ -Rekonstruktion wird in der Fluenzabhängigkeit ein linearer Zusammenhang beobachtet (Abbildung 4.37). Im Gegensatz zur $\beta(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{Pb/Si}(111)$ -Phase in Abschnitt 4.2.3 sind demnach eindeutig keine Substrateffekte zu beobachten, obwohl auch hier hohe Fluenzen genutzt wurden.

Warum hat ein Adsorbatsystem mit einer Bedeckung von unter 1 ML eine vergleichsweise hohe

Oberflächen-Debye-Temperatur? Warum ist nur ein so geringer - bei normalen Fluenzen gar nicht aufzulösender - Intensitätseinbruch zu beobachten?

Mit Hilfe einer einfachen Betrachtung eines harmonischen Oszillators und des Debye-Waller-Faktors kann eine Abschätzung vorgenommen werden. Im Falle einer $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -Rekonstruktion mit einer $1/3$ ML Bedeckung sitzen die Atome an T4-Plätzen und sind durch drei Bindungen an das Substrat gebunden. Ein Beispiel dafür ist in den Strukturmodellen für Bi auf Si(111) in Abbildung 3.9 zu finden. Für die Energie und Frequenz eines harmonischen Oszillators gilt allgemein:

$$\begin{aligned} E &= \frac{1}{2} D u^2 \\ \omega &= \sqrt{\frac{D}{m}} \end{aligned} \quad (4.4)$$

wobei D die Federkonstante, u die Auslenkung, m die Masse des Oszillators ist. Im Gegensatz zu dem Fall einer 1 ML Bedeckung ist bei einer $1/3$ ML ein Atom mit drei Bindungen an das Si-Substrat gebunden, siehe Abbildung 4.41. Die Bindungsstärke kann demnach als dreimal so groß angenommen werden: $D_{1/3ML} = 3D_{1ML}$. Daraus folgt: $\omega_{1/3ML} = \sqrt{3}\omega_{1ML}$ und für die zu erwartende Auslenkung lässt sich abschätzen, dass sie nach $E = \frac{1}{2} D u^2$ um den Faktor $1/\sqrt{3}$ geringer als für 1 ML sein muss: $u_{1/3ML} = 1/\sqrt{3} u_{1ML}$. Die Auslenkung geht quadratisch in den Debye-Waller-Faktor ein. In erster Näherung gilt für den beobachteten Intensitätseinbruch demzufolge:

$$\Delta I \sim \left| \exp\left(-\frac{1}{3} \langle (\vec{u} \cdot \Delta \vec{k})^2 \rangle\right) - 1 \right| \approx \frac{1}{3} \langle (\vec{u} \cdot \Delta \vec{k})^2 \rangle. \quad (4.5)$$

Die im Experiment gemessene Intensitätsänderung ist näherungsweise proportional zu u^2 , und somit kann für die $1/3$ ML ein Intensitätseinbruch von $\Delta I_{1/3ML} = \frac{1}{3} \Delta I_{1ML}$ abgeschätzt werden. Um noch einmal zu den Ergebnissen aus Abschnitt 4.2.2 zurückzukommen, kann mit dieser Abschätzung erklärt werden, warum keine zusätzliche Mode und somit Zeitkonstante für die β -Pb-Atome beobachtet wird. Diese sind, wie bei einer $1/3$ ML, mit drei Bindungen ans Substrat gebunden. Der zu erwartende Effekt ist somit um $> 1/3$ kleiner als für die T1- und T4-Mode und wird von ihnen überdeckt.

Für genauere Aussagen zur Vibrationsanregung der hier untersuchten Adsorbatsysteme und der Zeitskala, auf der sie dissipiert, sind theoretische Berechnungen, analog zum SIC($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)Pb/Si(111)-System, notwendig.

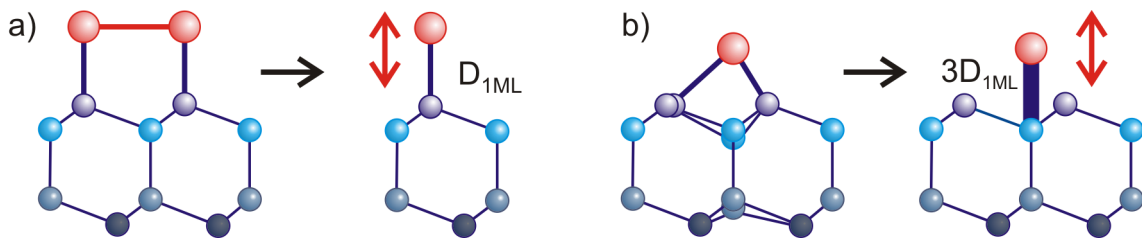


Abbildung 4.41: Skizze zur Erklärung der Bindungsstärke im Vergleich zwischen einer $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -Rekonstruktion mit 1 ML Bedeckung in a) und $1/3$ ML in b).

4.3 Dynamik von Oberflächen-Phasenübergänge

Eine weitere Fragestellung, die mit Hilfe von TR-RHEED geklärt werden kann, ist die nach der Dynamik von Phasenübergängen. Wie werden Phasenübergänge angeregt? In den meisten anderen experimentellen Untersuchungen werden sie thermisch angeregt, wie z. B. in den hier durchgeführten statischen Experimenten im thermischen Gleichgewicht. Können Phasenübergänge aber auch direkt elektronisch angeregt werden? Und wie können solche Erkenntnisse aus TR-RHEED-Messungen gewonnen werden? TR-RHEED-Experimente, in denen strukturelle Änderungen der Oberfläche und Vibrationen von Oberflächenatomen direkt beobachtet werden können, stellen eine perfekte Ergänzung zu TR-ARPES-Messungen (Time Resolved Angle Resolved Photoemission Spectroscopy, zeit- und winkelaufgelöste Photomissionsspektroskopie) dar, in denen die elektronische Bandstruktur und die Dynamik der elektronischen Anregung untersucht werden kann.

Als erstes Modellsystem für einen Oberflächen-Phasenübergang wird der Ordnungs-Unordnungs-Phasenübergang der Si(001)-Oberfläche untersucht. Die Phasenübergangs-Temperatur liegt bei 200 K. Aus der Literatur ist bekannt, dass dieser Übergang direkt durch Injektion von Elektronen mit einer STM-Spitze [40,63,96] getrieben werden kann. Darüber hinaus werden TR-RHEED-Messungen des Peierls-artigen Phasenübergangs von Indium auf Si(111) ausführlich vorgestellt. Für dieses System wird in der Literatur die Ausbildung von Ladungsdichtewellen (CDW, vgl. Abschnitt 1.4.2) durch eine Peierls-Instabilität entlang der 1-dimensionalen Reihen diskutiert, z. B. [140]. In beiden Fällen können durch die hier vorgestellten TR-RHEED-Daten Aussagen über den Anregungsmechanismus getroffen werden.

4.3.1 Si(001) $c(4 \times 2) - (2 \times 1)$

Präparation

Die Si(001)-Proben (n-dotiert, Antimon, $10 - 20 \text{ m}\Omega\text{cm}$) werden durch Kühlen auf 90 K und anschließendes Flash-Annealen auf 1200°C präpariert, resultierend in einer sauberen Oberfläche mit einer klaren $c(4 \times 2)$ -Rekonstruktion, die im LEED überprüft wurde (siehe Abbildung 3.5).

Zeitaufgelöste Messungen

Si(001) durchläuft einen Ordnungs-Unordnungs-Phasenübergang von einer $c(4 \times 2)$ - zu einer (2×1) -Struktur bei 200 K. Die Dynamik dieses Phasenübergangs kann mit TR-RHEED beobachtet werden. Dafür wird ein Einfallswinkel des Elektronenstrahls eingestellt, bei dem $c(4 \times 2)$ -Reflexe auf einem separaten Laue-Ring zu sehen sind, wie in Abbildung 4.42 durch rote Pfeile angedeutet ist. In dieser Einstellung ist der (00)-Reflex nicht sichtbar. Für die Experimente wurde eine Basistemperatur von 90 K und eine Anregungsfluenz von $2.3 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ genutzt.

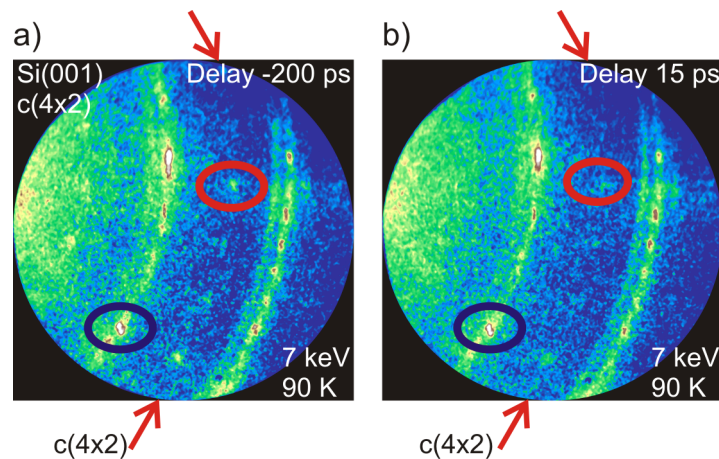


Abbildung 4.42: RHEED-Bilder aus einer zeitaufgelösten Messung an Si(001) $c(4 \times 2)$: In a) und b) sind in rot ein $c(4 \times 2)$ - und in blau (2×1) -Reflex markiert. Die roten Pfeile deuten die Lage eines Laue-Rings an, der durch die $c(4 \times 2)$ -Rekonstruktion gegeben wird. a) Wurde für eine negative Delayzeit aufgenommen, das bedeutet vor dem zeitlichen Überlapp. Das Bild in b) ist kurz nach dem zeitlichen Überlapp aufgenommen. Die Reflexe auf dem mit den Pfeilen angezeigten Laue-Ring verschwinden beim Übergang von a) nach b) nahezu vollständig - der Phasenübergang $c(4 \times 2) \rightarrow (2 \times 1)$ findet statt.

In Abbildung 4.43 a) ist das zeitliche Verhalten eines (2×1) -Reflexes, der in Abbildung 4.42 blau markiert ist, aufgetragen. Es ist im zeitlichen Überlapp ein geringer Intensitätseinbruch zu beobachten. Der Zeit-Nullpunkt stimmt mit dem der zugehörigen Bismuth-Justage-Messungen überein. In b) ist das Verhalten eines $c(4 \times 2)$ -Reflexes (in Abbildung 4.42 rot markiert) nach Hintergrundabzug dargestellt. Direkt nach der Anregung verschwinden die $c(4 \times 2)$ -Reflexe beinahe vollständig. Zur Veranschaulichung dieses Effektes sind in Abbildung 4.42 ein Beugungsbild vor dem zeitlichen Überlapp a) und für eine Delayzeit von 15 ps b) dargestellt. Die Reflexe auf dem mit den Pfeilen angezeigten Laue-Ring verschwinden von a) nach b) nahezu komplett.

Diskussion

Auf Grund einer direkten Bandlücke von 3.4 eV (vgl. Abschnitt 3.1) kann direkte Absorption der Photonen mit $E = 1.55$ eV in einem Ein-Photonen-Prozess (1PPE) in der Silizium-Oberfläche ausgeschlossen werden. Stattdessen wird davon ausgegangen, dass eine Absorption im Oberflächenzustand der gebuckelten Dimere stattfindet, wie z. B. in den zeitaufgelösten Photoemissions-Experimenten von Weinelt et al. [134]. Dadurch kommt es zu einer lang lebenden elektronischen Anregung des Oberflächenzustandes, die eine Verkipfung der Dimere zur Folge hat. Der Phasenübergang $c(4 \times 2) \rightarrow (2 \times 1)$ findet statt. Der hier vorgeschlagene Prozess ist vergleichbar mit der Anregung einer Dimerschwingung durch eine STM-Spitze [96]. Eine thermische Anregung kommt nicht in Frage, da Wärme auf Grund der nicht vorhandenen Massendifferenz zwischen Substrat und Adsorbat und somit identischen akustischen Impedanz sehr viel schneller ins Substrat abgeleitet würde. Ein dominanter Debye-Waller-Effekt kann durch den sehr geringen Intensitätseinbruch in den Daten für den (2×1) -Reflex ausgeschlossen werden. Die beobachteten Zeitkonstanten von 600 – 800 ps sind in guter Übereinstimmung mit den Daten von Weinelt et al. [134].

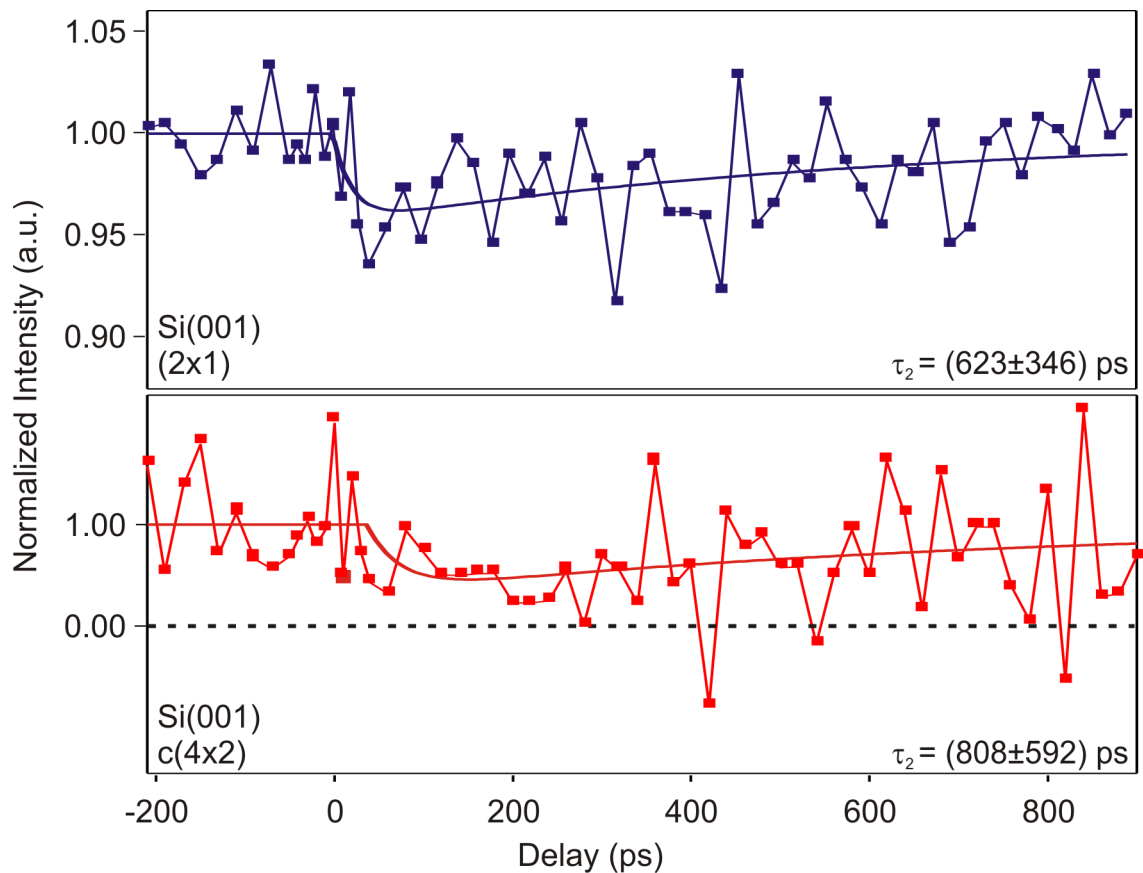


Abbildung 4.43: Zeitaufgelöste Messung an $\text{Si}(001) c(4 \times 2)$ bei 90 K und einer Anregungsfluenz von 2.3 mJ/cm^2 . Das Verhalten kann mit der Fitfunktion 4.2 mit einer Zeitkonstante für den Abregungsprozess beschrieben werden. Oben sind Messwerte für einen (2×1) -Reflex in blau abgebildet: Der beobachtete Intensitätseinbruch ist sehr klein. Die Intensität kehrt auf ihren Ausgangswert mit einer Zeitkonstante von 623 ps zurück. Die roten, unteren Datenpunkte beschreiben den zeitlichen Intensitätsverlauf eines $c(4 \times 2)$ -Reflexes. Nach Hintergrundabzug bricht die Intensität im Überlapp nahezu komplett ein. Die beobachtete Zeitkonstante beträgt 808 ps. Negative Intensitätswerte sind ein Artefakt des Hintergrundabzugs.

4.3.2 In/Si(111) (4×1) – (8×2)

Präparation

Die Indium-Monolagen wurden durch Deposition von Indium auf ein n-dotiertes, durch Flashen präpariertes, Si(111)-Substrat hergestellt. Die Probe wurde dabei mit Direktstrom auf 430°C geheizt, während der Probenhalter und Manipulator weiterhin bei tiefen Temperaturen gehalten wurden. Der Aufdampfprozess wurde im RHEED beobachtet. Die Oberflächenqualität wurde vor und nach jedem Experiment mit LEED überprüft. Typische Beugungsbilder sind in Abschnitt 3.5 gezeigt.

Statische Messungen

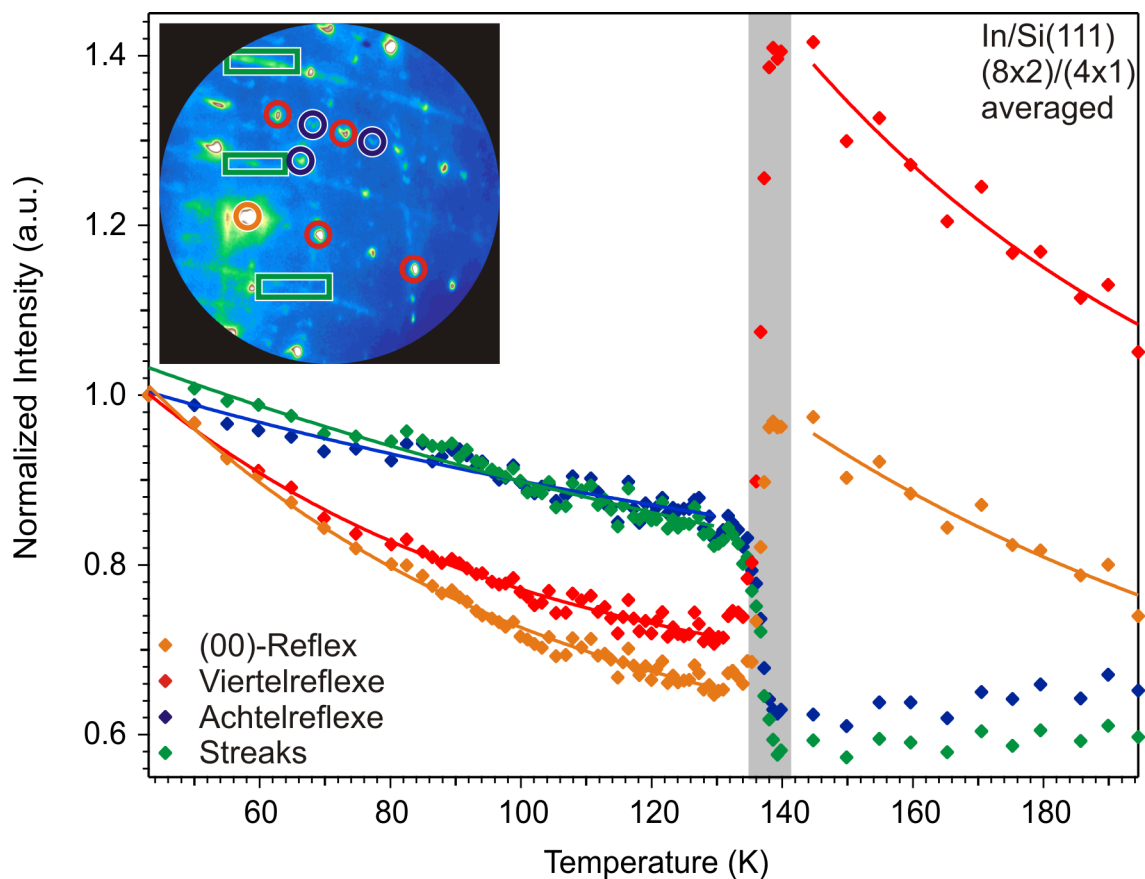


Abbildung 4.44: (4×1) – (8×2) In/Si(111): Aus der Temperaturabhängigkeit der normierten Beugungsintensität wird die Phasenübergangs-Temperatur und die Oberflächen-Debye-Temperatur in einem statischen Experiment bestimmt. Die gezeigten Datenpunkte ergeben sich aus der Mittelung der Reflexintensität der im Inset markierten Reflexe.

Reflex	Exponent (< 130 K)	Exponent (> 140 K)
(00)	0.0163	0.0113
Viertelreflexe	0.0171	0.015
Achtelreflexe	0.0069	0
Streak	0.0063	0

Tabelle 4.5: Debye-Waller-Faktoren für $(4 \times 1) - (8 \times 2)$ In/Si(111) aus den in Abbildung 4.44 gezeigten Exponentialfits.

In einem stationären Experiment wurde die Übergangstemperatur des Phasenübergangs bestimmt. In der Abbildung 4.44 kann eine Temperatur $T_C = 135\text{ K} - 140\text{ K}$ abgelesen werden. Es ist die Intensität des (00)-Reflexes in orange zwischen 45 K und 195 K aufgetragen. Zusätzlich wurde die Intensität für vier Viertelreflexe, wie im Inset markiert, gemittelt. In den roten Datenpunkten ist eindeutig ein Intensitätssprung bei der Phasenübergangs-Temperatur zu erkennen. Bei den blauen Datenpunkten (Mittelung über drei Achtelreflexe) und den grünen (Mittelung über drei Streaks) ist ein Intensitätseinbruch bei derselben Temperatur zu beobachten. Durch die Mittelung über mehrere Reflexe wird, wie auch z. B. bei der $\beta(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{Pb/Si}(111)$ ein geringer Fehler gemacht, da bei der Bestimmung der Oberflächen-Debye-Temperatur der Impulsübertrag eingeht und dieser sich für die Reflexe unterscheidet. Zur Verbesserung der Statistik wird dieser Fehler jedoch in Kauf genommen und bei der Angabe von $\Theta_{D,surf}$ berücksichtigt. Bei einer genauen Betrachtung der Hochtemperatur-Beugungsbilder ist zu sehen, dass die Achtelreflexe und Streaks vollständig verschwinden. Dass die Intensität in Abbildung 4.44 nicht auf Null zurückgeht, sondern bei einem konstanten Wert von 0.6 verbleibt, ist ein Auswertungsartefakt und auf den Hintergrund-Abzug zurückzuführen. Die durchgezogenen Linien sind exponentielle Fits. Die jeweiligen Exponenten sind in der Tabelle 4.5 dargestellt. Achtelreflexe und Streaks zeigen denselben Wert, Viertelreflexe und (00)-Reflex unterhalb der Sprungtemperatur ebenfalls, oberhalb weichen sie voneinander ab. Aus dem Wert für die Viertelreflexe und dem (00)-Reflex kann die Oberflächen-Debye-Temperatur für die In/Si(111) (4×1) -Phase abgeschätzt werden. Es ergibt sich $\Theta_{D,surf} = (40 \pm 5)\text{ K}$. Aus den Werten für die Achtelreflexe und die Streaks in der 2er-Richtung kann ein Wert für die (8×2) -Phase von $\Theta_{D,surf} = (60 \pm 2)\text{ K}$ angegeben werden. Im Mittel wird mit einem Wert von $\Theta_{D,surf} = (50 \pm 10)\text{ K}$ weiter gearbeitet.

Zeitaufgelöste Messungen

Für zeitaufgelöste Experimente wurde eine (8×2) -rekonstruierte In/Si(111) wie beschrieben präpariert. In den Abbildungen 4.45 und 4.46 sind in a) exemplarisch RHEED-Bilder vor dem zeitlichen Überlapp, in b) kurz nach dem Überlapp und in c) zur besseren Veranschaulichung normierte Differenzbilder aus zwei zeitaufgelösten Messungen bei 20 K Basistemperatur und 2.1 mJ/cm^2 Anregungsfluenz dargestellt. Für das normierte Differenzbild wird:

$$\text{Bild mit Pump(Delay = 50 ps) / Bild ohne Pump(Delay = 50 ps)} - 1 \quad (4.6)$$

gerechnet. Alle roten Bereiche im Differenzbild gewinnen Intensität im zeitlichen Überlapp. In den blauen Bereichen nimmt die Intensität ab. Weiß entspricht keiner Änderung. In dieser Darstellung ist

sehr gut zu erkennen, dass der Phasenübergang stattfindet: Im Gegensatz zu einer einfachen thermischen Vibrationsanregung, wo die Beugungsintensität durch den Debye-Waller-Effekt im Überlapp abnimmt, sind hier Intensitätsgewinne zu beobachten. Alle roten Bereiche können der (4×1) -Rekonstruktion zugeordnet werden. In blau sind deutlich die Streaks und die Reflexe der (8×2) -Rekonstruktion zu erkennen.

Zusätzlich ist in Abbildung 4.45 d) und 4.46 d) für beide Messungen die normierte Beugungsintensität gegenüber der Delayzeit aufgetragen. Die roten Datenpunkte stellen jeweils eine Mittelung über die Intensität der in den RHEED-Bildern rot markierten Viertelreflexe („Viertel“) da, die blauen dementsprechend eine Mittelung über die Intensität der Achtelreflexe („Achtel“). Die durchgezogenen Linien ergeben sich aus einem Fit an die Datenpunkte mit Funktion 4.2 und einer konstanten Zeitkonstante $\tau_1 = 40$ ps. Auch hier ist in den Viertelreflexen ein Intensitätsanstieg und in den Achtelreflexen ein Einbruch zu beobachten. Nicht dargestellt ist der Intensitätsverlauf für die Streaks, der mit dem für die Achtelreflexe vergleichbar ist.

Für beide Messungen sind die Kurven im gleichen Delay-Bereich abgebildet. Es ist offensichtlich, dass die beobachteten Zeitkonstanten sich stark unterscheiden. In Tabelle 4.6 sind die Zeitkonstanten τ_2 zusammengefasst.

τ_2 (Viertel)	τ_2 (Achtel)	Messdauer	Abbildung
(63 ± 4) ps	(88 ± 8) ps	41 Minuten	4.45
(439 ± 23) ps	(385 ± 12) ps	8 Minuten	4.46

Tabelle 4.6: Fitergebnisse für τ_2 mit Funktion 4.2.

Für die zuerst gezeigte Messung, mit einer Messdauer von 41 Minuten, ergeben sich sehr kurze Zeitkonstanten von ca. 70 ps. Für die zweite Messung, die direkt nach der Filmpräparation gestartet wurde und nur eine Dauer von 8 Minuten hatte, sind Zeitkonstanten von 400 ps zu beobachten. In beiden Fällen verhalten sich die Viertel-, die Achtelreflexe und (nicht gezeigt) die Streaks in „2“er-Richtung identisch. Intensitätseinbruch und Anstieg finden in beiden Fällen zur selben Delayzeit statt.

Auch eine genauere Betrachtung der normierten Differenzbilder der beiden Messungen zeigt Unterschiede: In 4.45 c) ist der (00)-Reflex blau, die Intensität nimmt demnach im Überlapp ab. In 4.46 c) hingegen ist der (00)-Reflex rot, die Intensität steigt an. Desweiteren ist zu erkennen, dass der Winkel und damit die Streubedingungen sich in den beiden Messungen leicht unterscheiden.

Auch im jeweiligen Übergang von Beugungsbild a) zu b) ist ein Unterschied zu erkennen: In 4.46 verschwinden die blau gekennzeichneten Achtelreflexe und Streaks vollständig. Dass die Intensität in der Messkurve nicht auf Null einbricht, ist ein Artefakt des Hintergrundabzuges. In Abbildung 4.45 sind jedoch die blau hervorgehobenen Achtelreflexe und Streaks noch schwach vorhanden.

Um dieses Verhalten genauer zu verstehen, werden im Folgenden Messungen in Abhängigkeit des „Filmmalters“ und der Messdauer vorgestellt. Darüber hinaus wurden sehr ausführliche winkelabhängige (zeitaufgelöste) Messungen durchgeführt.

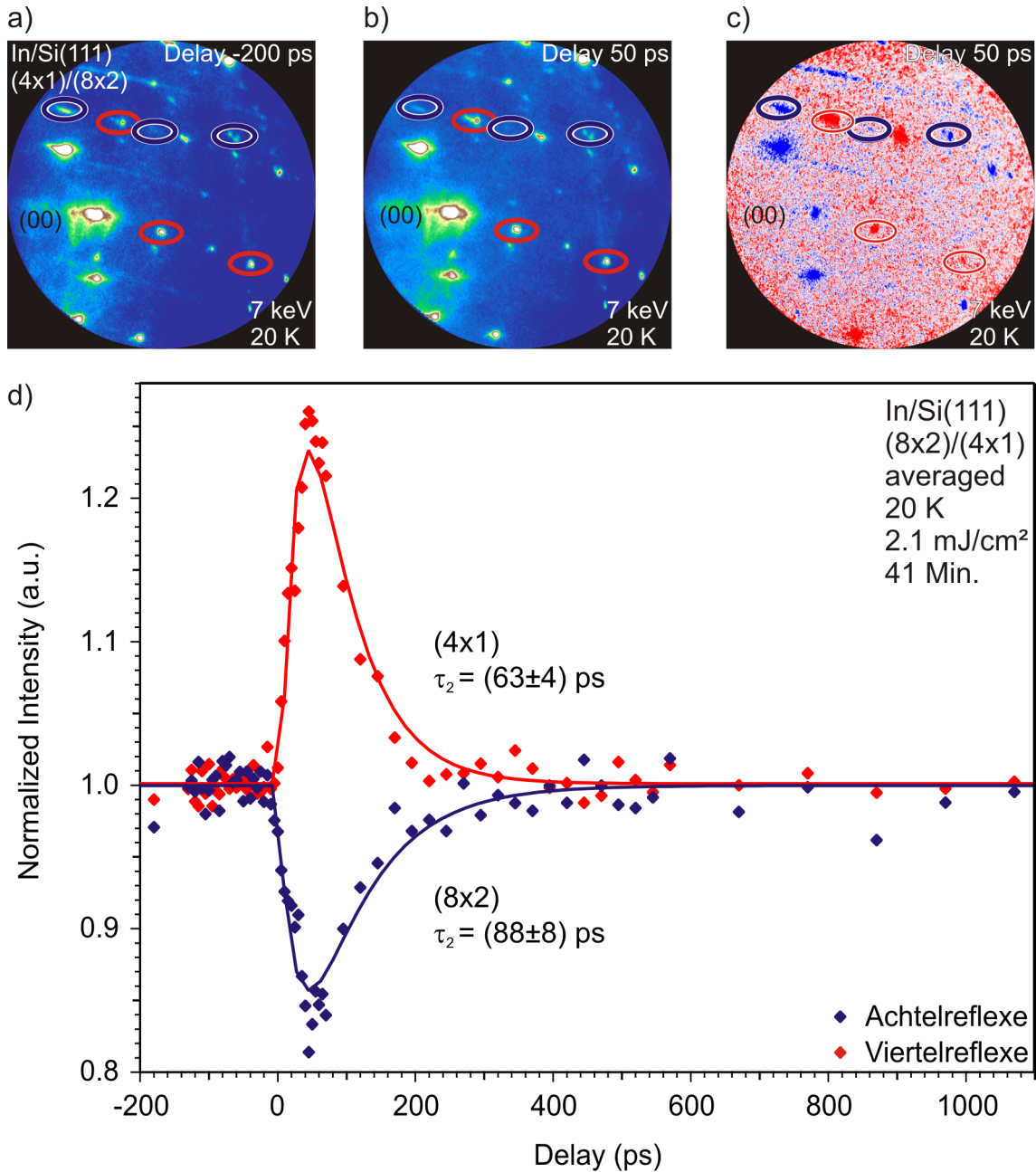


Abbildung 4.45: a) und b) RHEED-Bilder aus einer zeitaufgelösten Messung an In/Si(111) $(4 \times 1) - (8 \times 2)$ für negative Delayzeiten a) und kurz nach dem zeitlichen Überlapp b). In rot sind Reflexe der (4×1) - und in blau die der (8×2) -Rekonstruktion markiert. Die blau markierten Achtelreflexe verschwinden beim Übergang von a) nach b) nahezu vollständig - der Phasenübergang $(4 \times 1) - (8 \times 2)$ findet statt. In c) ist ein normiertes Differenzbild kurz nach dem zeitlichen Überlapp gezeigt. Die roten Bereiche entsprechen einem Intensitätsanstieg, die blauen einem Einbruch. Die Intensität des (00)-Reflexes nimmt ab. d) Zeitaufgelöste Messung an In/Si(111) $(4 \times 1) - (8 \times 2)$ bei 20 K und einer Anregungsfluenz von 2.1 mJ/cm^2 . In rot ist die Mittelung über die rot gekennzeichneten Reflexe der (4×1) -Rekonstruktion dargestellt. Die Intensität steigt an. In blau ist eine Mittelung über die blau markierten Reflexe der (8×2) abgebildet. Die Intensität bricht ein. Das zeitliche Verhalten kann mit der Fitfunktion 4.2 mit einer Zeitkonstante für den Abregungsprozess beschrieben werden. Im Rahmen der Genauigkeit ergibt sich für beide Kurven ca. $\tau_2 = 70 \text{ ps}$. Die Messdauer betrug 41 Minuten.

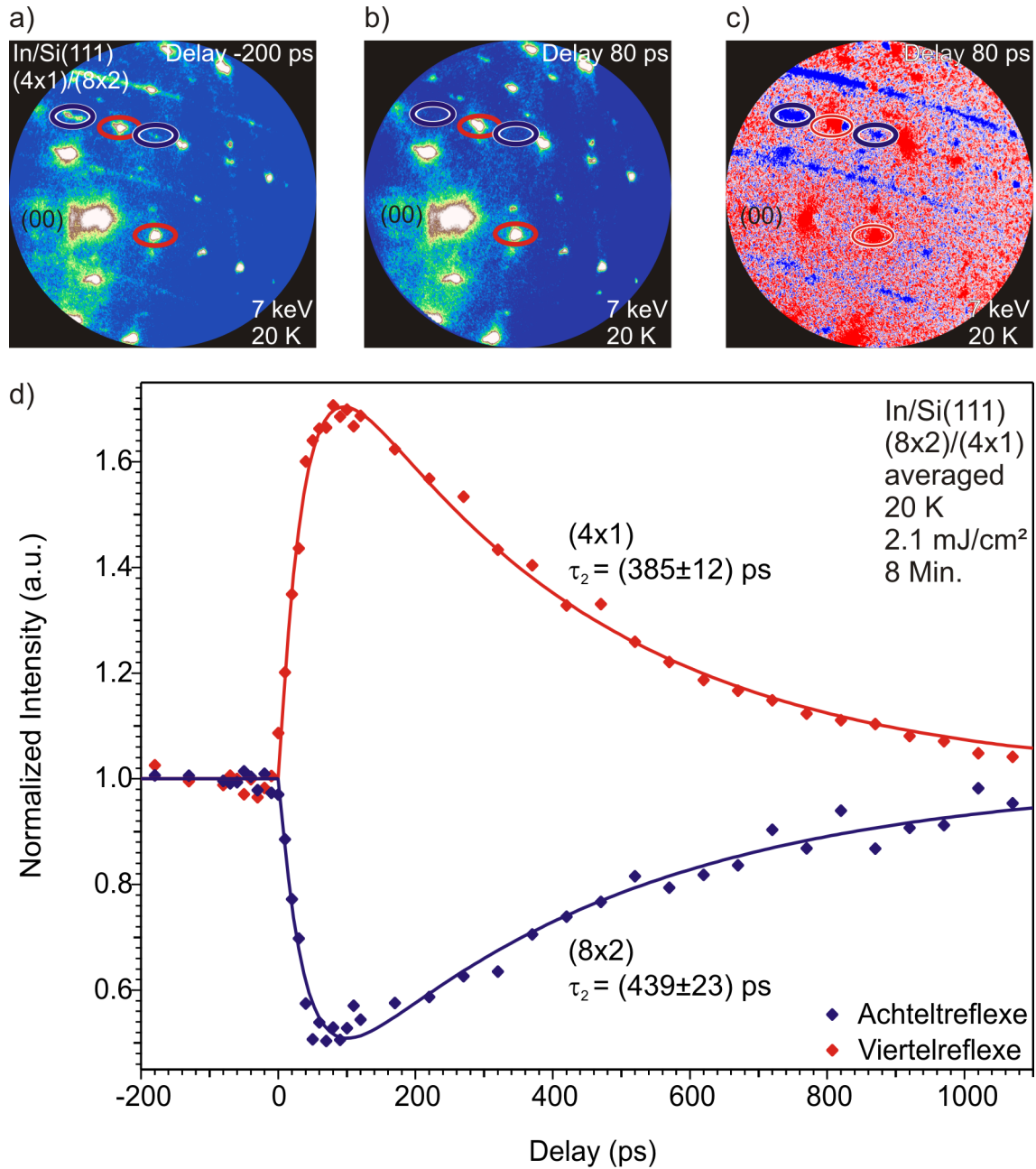


Abbildung 4.46: RHEED-Bilder aus einer zeitaufgelösten Messung an In/Si(111) $(4 \times 1) - (8 \times 2)$: a) wurde vor, b) kurz nach dem zeitlichen Überlapp aufgenommen. Die blau markierten Reflexe der (8×2) -Rekonstruktion verschwinden beim Übergang von a) nach b) vollständig. Im normierten Differenzbild c) sind daher die Streaks und Reflexe der (8×2) -Rekonstruktion blau zu erkennen, die Intensität nimmt ab. Die in a) und b) rot gekennzeichneten (4×1) -Reflexe sind in c) rot, die Intensität nimmt zu. Die Intensität des (00) -Reflexes steigt ebenfalls an.

d) Zeitaufgelöste Messung an In/Si(111) $(4 \times 1) - (8 \times 2)$ bei 20 K und einer Anregungsfluenz von 2.1 mJ/cm^2 . Im Gegensatz zur vorherigen Messung in Abbildung 4.45 wurde die Messung unmittelbar nach der Präparation gestartet und dauerte nur 8 Minuten. Die roten Datenpunkte sind eine Mittelung über die in den RHEED-Bildern rot gekennzeichneten (4×1) -Reflexe, die blauen über die der (8×2) -Phase. Die Intensität in den Achtelreflexen bricht ein, die der Viertel steigt an. Im Rahmen der Genauigkeit ergibt sich für beide Kurven eine Zeitkonstante von $\tau_2 = 400 \text{ ps}$ für die Abregung.

Alter des Films/ Messdauer

Zur genauen Untersuchung des Einflusses des „Filmters“ auf das dynamische Verhalten, wurden an einem frisch präpariertem Film mehrere kurze Messungen mit einer Dauer von acht Minuten hintereinander - ohne sonstige Änderungen - durchgeführt. Die Messungen, die in Abbildung 4.47 gezeigt werden, fanden bei einer Basistemperatur von 20 K und einer Fluenz von 2.1 mJ/cm^2 statt. Es ist jeweils das zeitliche Verhalten als Mittelung über drei Viertelreflexe und zwei Achtelreflexe dargestellt. Die Viertel sind in Rot- und Gelbtönen, die Achtel in Blau- und Grüntönen gehalten.

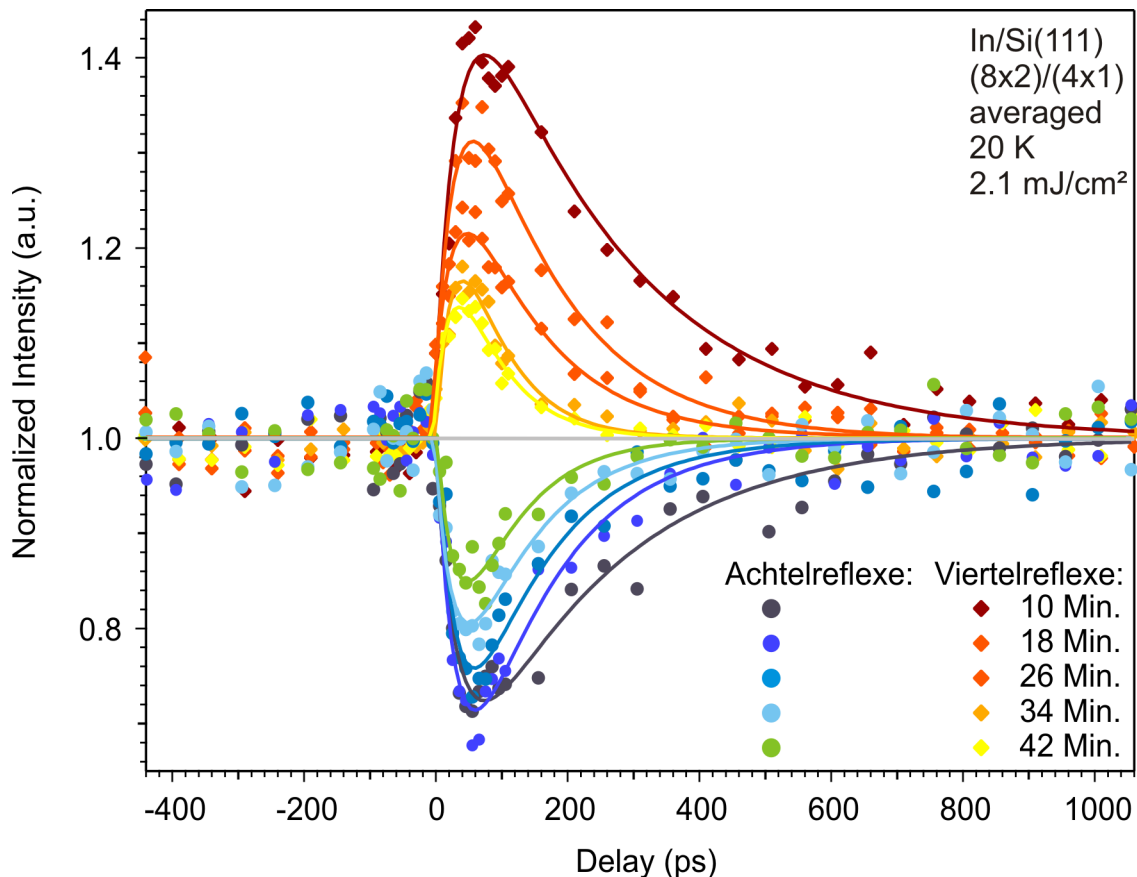


Abbildung 4.47: Zeitaufgelöste Messungen an $\text{In/Si}(111) (4 \times 1) - (8 \times 2)$ bei 20 K und einer Anregungsfluenz von 2.1 mJ/cm^2 . Es wurden fünf kurze Messungen (Dauer 8 Minuten) hintereinander an einer Probe durchgeführt. Es ist jeweils das zeitliche Verhalten als Mittelung über drei Viertelreflexe und zwei Achtelreflexe dargestellt. Die Viertelreflexe sind in Rot- und Gelbtönen, die Achtelreflexe in Blau- und Grüntönen gehalten. Die Intensität in den Achtelreflexen bricht ein, die der Viertel steigt an. Die beobachtete Zeitkonstante τ_2 ändert sich für die Achtel- und Viertelreflexe gleichermaßen von 230 ps für die erste Messung (äußere Kurven) auf 70 ps für die letzte Messung (innere Kurven).

Wie zuvor zeigen die Viertelreflexe einen Anstieg, die Achtel einen Einbruch der normierten Intensität. Die äußeren Kurven repräsentieren die erste Messung, die Inneren die Letzte. Es ist eindeutig zu erkennen, dass die Intensitätsänderung im Laufe der Messungen abnimmt und sich die Zeitkonstante

drastisch verkürzt. In der ersten Messung ist eine Zeitkonstante τ_2 von 230 ps zu beobachten, sowohl für den Anstieg der Intensität in den Viertel- als auch für den Einbruch in den Achtelreflexen. In der letzten Messung, etwas mehr als 30 Minuten nach der ersten, beträgt sie nur noch 70 ps für beide Kurven. Dieser Effekt wurde mehrfach bei unterschiedlichen Basistemperaturen und Anregungsfluenzen beobachtet. Die Abhängigkeit der Zeitkonstante τ_2 vom Filmalter für den Fall $T_0 = 20$ K und 2.1 mJ/cm^2 ist in Abbildung 4.48 dargestellt. Es sind zusätzlich zu den Daten aus Abbildung 4.47 noch weitere Werte aus zwei anderen aufeinander folgenden Messungen eingetragen. Die Zeitkonstante ändert sich für Achtel- und Viertelreflexe gleichermaßen von 400 ps auf 70 ps. In noch längeren Messungen (Messdauer > 60 Minuten) bzw. in Messungen an „älteren“ Filmen sind Zeitkonstanten bis minimal 50 ps zu beobachten (als graue, gestrichelte Linie angedeutet). Das Verhalten kann mit einer Exponentialfunktion beschrieben werden, der Fit ist in grau eingezeichnet.

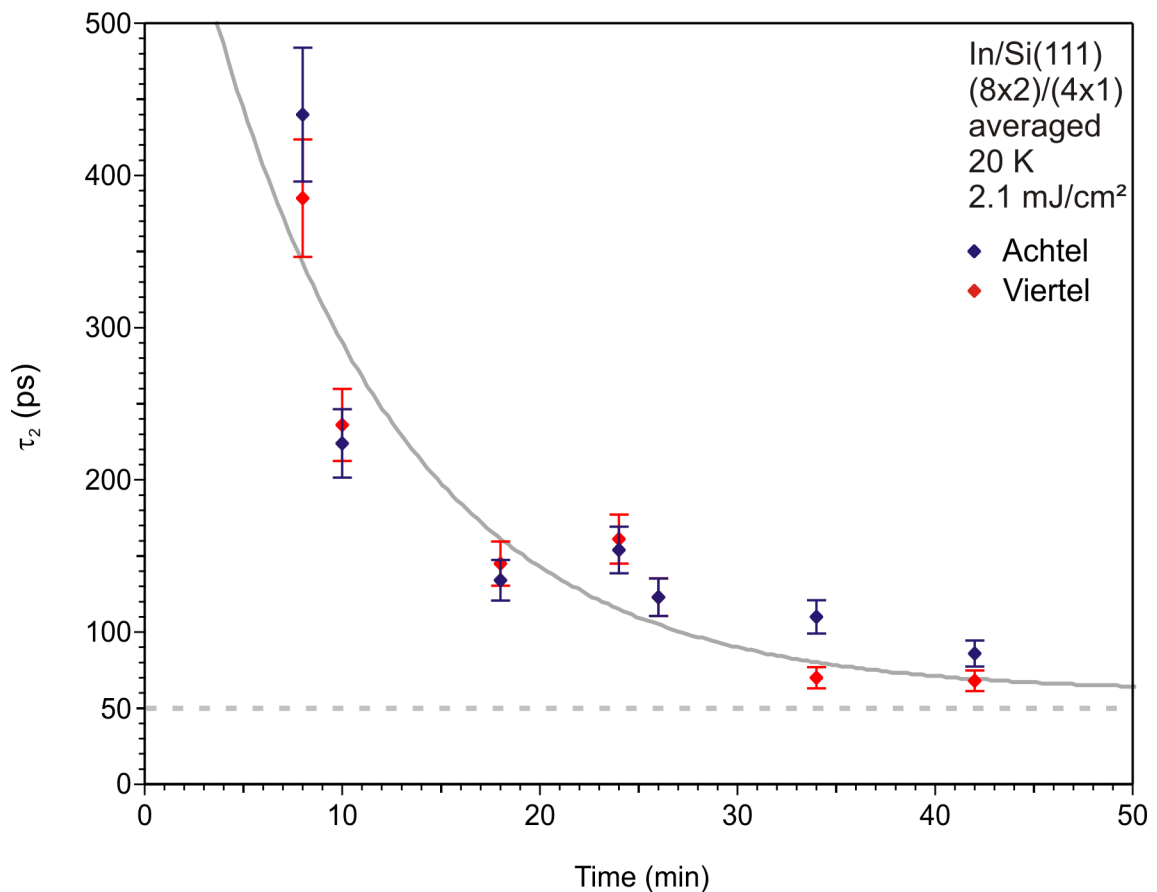


Abbildung 4.48: In/Si(111) (4 × 1) – (8 × "2") : Abhängigkeit der Zeitkonstante τ_2 vom Filmalter für den Fall $T_0 = 20$ K und 2.1 mJ/cm^2 . Die Zeitkonstante fällt sowohl für Achtel- als auch für Viertelreflexe von 400 ps auf 70 ps innerhalb von 42 Minuten ab. Für noch längere Messungen werden Zeitkonstanten von bis zu 50 ps zu beobachten. Dieser Wert wurde daher als „untere Grenze“ als graue, gestrichelte Linie eingezeichnet. Das Abklingen der Zeitkonstanten kann mit einer Exponentialfunktion beschrieben werden (grau eingezeichnet).

Winkelabhängige Messungen

Bei der Durchführung der zeitaufgelösten Messungen an dem Indium-Phasenübergang hat sich gezeigt, dass im (00)-Reflex ein Intensitätseinbruch oder Anstieg zu beobachten ist. Eine genauere Betrachtung der Beugungsbilder hat gezeigt, dass sich die Streubedingungen in diesen Experimenten minimal unterscheiden. Aus diesem Grund wurden ausführliche winkelabhängige Messungen durchgeführt. Als ein Beispiel ist die normierte Intensitätsänderung bei einer Delayzeit von 75 ps für den (00)-Reflex (blau) und zwei unterschiedliche Viertelreflexe in Abhängigkeit des Einfallswinkels in Abbildung 4.49 dargestellt.

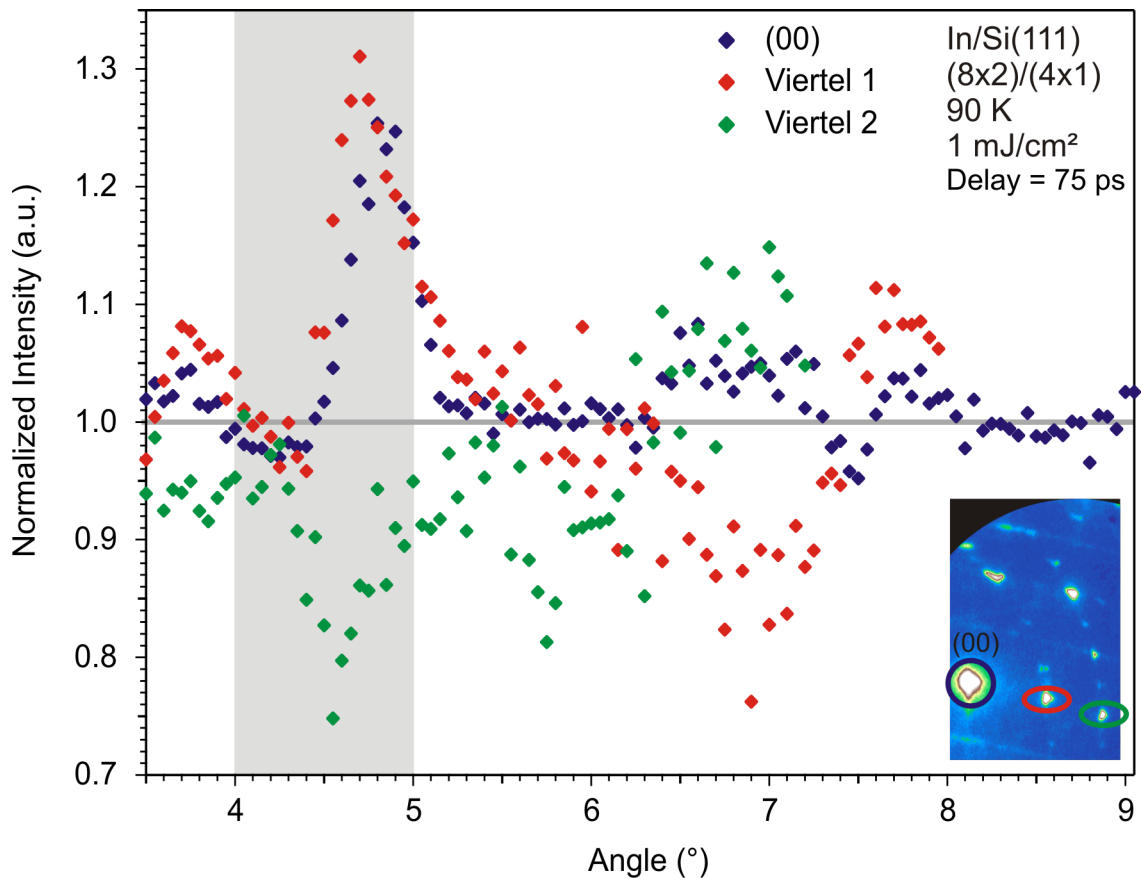


Abbildung 4.49: Winkelabhängige Messung der Intensitätsänderung 75 ps nach dem zeitlichen Überlapp mit $T_0 = 90 \text{ K}$ und 1 mJ/cm^2 . Für die im Inset markierten Viertelreflexe und den (00)-Reflex ist die normierte Intensität aus RHEED-Bildern mit und ohne Laseranregung in Abhängigkeit des Einfallswinkels der Elektronen aufgetragen. Es ist eine starke Abhängigkeit von der Streuphase zu erkennen. Beim (00)-Reflex ändert sich bei einer Winkeländerung von nur 0.5° innerhalb des grau hinterlegten Bereiches das transiente Verhalten von einem geringen Intensitätseinbruch zu dem maximalen beobachteten Intensitätsanstieg.

Die Basistemperatur lag bei 90 K, und es wurde eine Anregungsfluenz von 1 mJ/cm^2 verwendet. In grau ist eine Linie bei $\Delta I = 1$ eingetragen; der Fall, dass sich die Intensität im Überlapp nicht ändert. Der (00)-Reflex (blaue Datenpunkte) ist über einen Winkelbereich von $\Delta\varphi = 5.5^\circ$ sichtbar. Die Intensitätsänderung variiert in diesem Bereich zwischen einem Anstieg von bis zu 30% und einem Einbruch von 25%. Einer der gezeigten Viertelreflexe (rote Datenpunkte und als Nr.1 in Abbildung 4.50 markiert) zeigt verschieden starke Intensitätsanstiege. Bei Viertelreflex Nr.2 (grüne Datenpunkte) hingegen bricht die Intensität bei diesen Winkeln (ca. 3.75° , 4.5° , 5.5° und 7.5°) ein. Bei etwa 7° ändert sich das Verhalten sogar komplett: Hier steigt die Intensität in Reflex Nr.2 an und bricht in Nr.1 ein. Aus dieser Messung ist klar ersichtlich, dass sich - während einer Winkeländerung von 0.5° innerhalb des grau hinterlegten Bereiches - das transiente Verhalten des (00)-Reflexes von einem geringen Einbruch zu dem maximalen Intensitätsanstieg ändert. Dadurch ist die Variation in den anderen Experimenten zu erklären. In diesem hervorgehobenen Winkelbereich von 4° bis 5° wurden ausführliche zeit- und winkelabhängige Messungen durchgeführt.

Zeitaufgelöste, winkelabhängige Messungen

In der Abbildung 4.50 sind zeitaufgelöste Messungen für $T_0 = 90 \text{ K}$ und 1 mJ/cm^2 in sehr feinen Zeit- und Winkelschritten über einen kurzen Delaybereich für sechs verschiedene Reflexe und 14 Winkel aufgetragen. In jedem Graphen ist zusätzlich eine Linie bei eins eingezeichnet, um einen Vergleich des transienten Verhaltens bei unterschiedlichen Achsenskalierungen zu erleichtern. Die jeweiligen Reflexe sind im Beugungsbild markiert. Auch hier ist im Fall des (00)-Reflexes deutlich die Änderung von Intensitätseinbruch auf Anstieg innerhalb von $\Delta\varphi = 0.1^\circ$ zu erkennen. Der Viertelreflex Nr.1 zeigt bei allen untersuchten Winkeln einen Anstieg, der aber deutlich in der Stärke variiert. Die Intensität des Viertelreflexes Nr.2 bricht hingegen ein. Nr.3 zeigt wieder einen Anstieg, der jedoch weniger ausgeprägt ist als für Nr.1. Die Intensität der Streaks in 2er-Richtung bricht in allen Fällen ein, wie es bei dem Phasenübergang zu erwarten ist. Die Achtelreflexe sind bei der vorliegenden Probenorientierung nur schwach zu erkennen, daher ist die Auswertung in diesem Fall schwer. Bei allen Winkeln ist jedoch deutlich ein Einbruch zu sehen. Auf Grund des bereits untersuchten Einflusses des Filmlagers auf die Zeitkonstante, ist es nicht sinnvoll, in dem hier gezeigten Experiment (Dauer 72 Minuten) den beobachteten Delaybereich zu vergrößern, um eine Aussage über die Abhängigkeit der Zeitkonstante vom Winkel zu machen.

Diskussion

Der $(4 \times 1) - (8 \times "2")$ In/Si(111)-Phasenübergang kann mit zeitaufgelöstem RHEED sehr gut beobachtet werden. Das Verschwinden der $(8 \times "2")$ -Rekonstruktion ist durch Intensitätseinbrüche für Achtelreflexe und der Streaks in 2er-Richtung sichtbar. Zeitgleich steigt die Intensität nur in Reflexen, die zur (4×1) -Rekonstruktion gehören. Der Intensitätsanstieg kann nicht mit einem einfachen Debye-Waller-Effekt erklärt werden; es findet ein echter struktureller Übergang von der $(8 \times "2")$ - zur (4×1) -Rekonstruktion auf der Oberfläche statt. Das transiente Verhalten kann mit der Fitfunktion 4.2 mit einer Zeitkonstante für die Anregung τ_1 und einer für die Abregung τ_2 beschrieben werden. τ_1 ist weiterhin durch die experimentelle Zeitauflösung mit 40 ps gegeben.

In/Si(111)
(8x2)/(4x1)

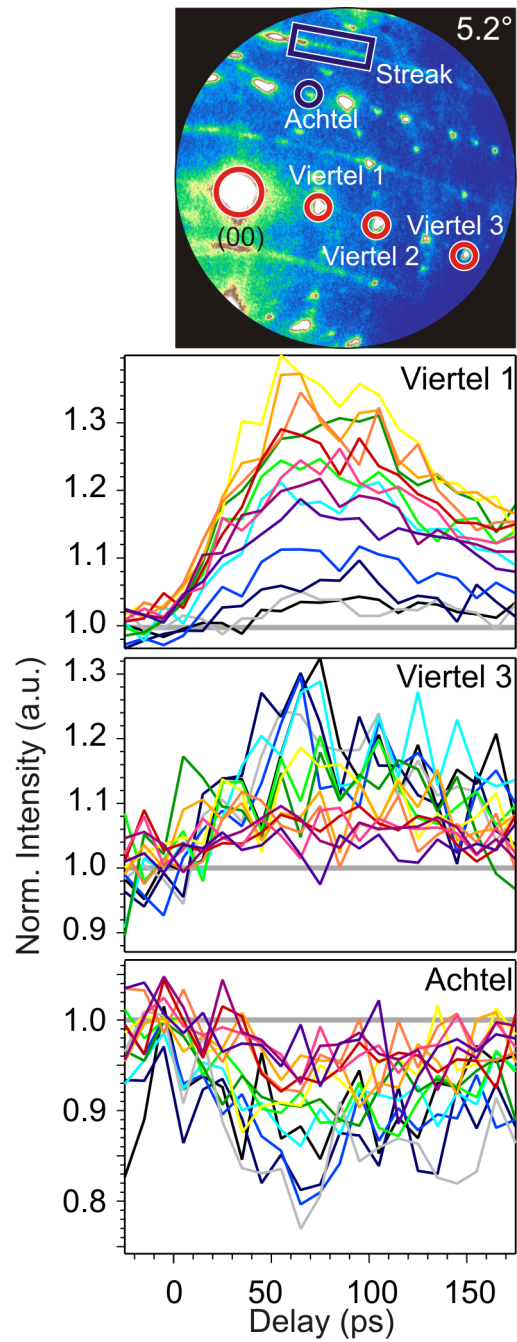
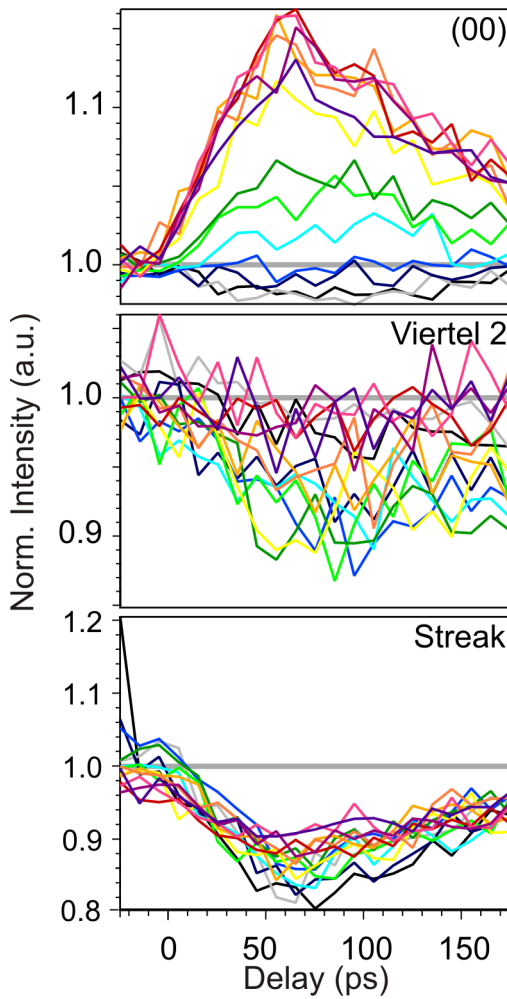
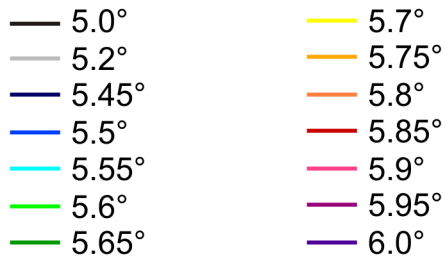


Abbildung 4.50: Zeitaufgelöste Messungen an In/Si(111) (4×1) – (8×2) bei 90 K und einer Anregungsfluenz von $1 \text{ mJ}/\text{cm}^2$. Es wurde in feinen Zeit- und Winkelschritten in einem kleinen Delaybereich rund um den zeitlichen Überlapp gemessen. Es werden Messkurven für den (00)-Reflex und die im RHEED-Bild markierten Reflexe gezeigt. Auch hier ist sehr deutlich zu erkennen, dass in einem kleinen Winkelbereich zwischen Einbruch und Anstieg für die Intensität des (00)-Reflexes umgeschaltet werden kann. Für den Streak ist keine Änderung zu beobachten, der Phasenübergang findet unabhängig von der eingestellten Streubedingung statt.

Daher kann für die Zeitskala, auf der die „Zerstörung“ der Tieftemperatur-Phase (CDW) stattfindet, nur eine obere Grenze von 40 ps angegeben werden. τ_2 hingegen beschreibt die Zeit, die für die Bildung der CDW-Phase benötigt wird. Die „Zerstörung“ der CDW-Phase findet daher im Rahmen der Zeitauflösung gleichzeitig mit der Bildung der (4×1) -Phase statt. Zur Klärung, wie dieser Phasenübergang getrieben wird, sind weitere Experimente in Abhängigkeit der Anregungsfluenz und Basistemperatur notwendig.

Darüber hinaus ist eine eindeutige Abhängigkeit des dynamischen Verhaltens für den Phasenübergang $(4 \times 1) - (8 \times 2)$ In/Si(111) von der Dauer eines Experimentes und des Alters des Filmes zu beobachten. Je „älter“ der Film ist (>20 Minuten), desto kürzer ist die beobachtete Zeitkonstante, sowohl für die Viertel-, und Achtelreflexe als auch für die Streaks. Aus der Literatur ist bekannt, dass CDWs an Adsorbaten „pinnen“ können [33, 140]. Je nach Art des Adsorbates kann eine Stabilisierung der CDW-Phase und Erhöhung der Phasenübergangstemperatur erfolgen oder im Gegenteil auch eine Absenkung von T_C [112]. Um zu bestimmen, welcher Fall hier vorliegt, wurden zusätzliche statische Experimente zur Bestimmung von T_C durchgeführt. Das bereits gezeigte Experiment lieferte einen Wert von ca. 135 K bei einer Messdauer von über einer Stunde. In schnelleren Experimenten mit weniger Datenpunkten und einer Dauer von 12 Minuten ist eine deutlich niedrigere Übergangstemperatur zu beobachten: Nach dem Heizen von 90 K auf 100 K ist bereits keine (8×2) -Rekonstruktion mehr sichtbar. T_C liegt bei 95 K. Auch in der Literatur variieren die Werte für T_C zwischen 90 K und 140 K [34, 103, 140]. Eine Alterung der Filme während einer längeren Messung verschiebt demnach die Phasenübergangstemperatur nach oben. Die CDW-Phase wird durch Pinning an Adsorbaten stabilisiert. In den Experimenten wird bei einer stabilisierten CDW-Phase eine kürzere Zeitkonstante für die Abregung beobachtet. Eine Erklärung dafür wäre, dass durch das Pinning rund um die Adsorbate beim Phasenübergang Bereiche der (8×2) -Rekonstruktion erhalten bleiben. Die kürzere Zeitkonstante würde demnach nicht mehr einer kompletten Neubildung der (8×2) -Phase, sondern nur einer Fortpflanzung dieser Keimzellen über die ganze Oberfläche entsprechen. Je mehr Adsorbate sich auf der Oberfläche befinden und je älter der Film ist, desto mehr Keimzellen sind vorhanden und desto schneller kann die Oberflächen-Rekonstruktion sich wieder zurückbilden. Ein Argument für diesen Ansatz ist, dass in den RHEED-Bildern der längeren Messungen, vgl. Abbildung 4.45 a), die (8×2) -Reflexe noch schwach erhalten bleiben. Es können also zwei unterschiedliche Zeitkonstanten aus den Daten gewonnen werden: 400 ps für die komplette Neubildung der (8×2) -Rekonstruktion und 50 – 60 ps für die Ausbreitung der CDW über die Oberfläche (siehe Abbildung 4.48).

Die extreme Winkelabhängigkeit der Intensitätsänderung für den (00)-Reflex und die Tatsache, dass einige Viertelreflexe einen Einbruch zeigen, könnte durch dynamische Streutheorie erklärt werden. Für vergleichbare Messungen ist es demnach notwendig, bei demselben Winkel (auf weniger als 0.1° genau) jeweils direkt an einem frisch präparierten Film über dieselbe Messdauer zu messen.

Zeitaufgelöste Messungen an der HT Phase

Zum weiteren Verständnis des Anregemechanismus des Phasenübergangs, ist es notwendig zu erfahren, wie stark der Indium-Film mit den benutzten Fluenzen von bis zu 2.1 mJ/cm^2 erwärmt werden kann. Aus der in Abbildung 4.44 gezeigten statischen Messung und den dazu gehörigen Fitergebnissen in Tabelle 4.5 ist bekannt, dass die Viertelreflexe unter- und oberhalb der Phasenübergangstemperatur denselben Debye-Waller-Faktor zeigen. Aus einer zeitaufgelösten Messung an der

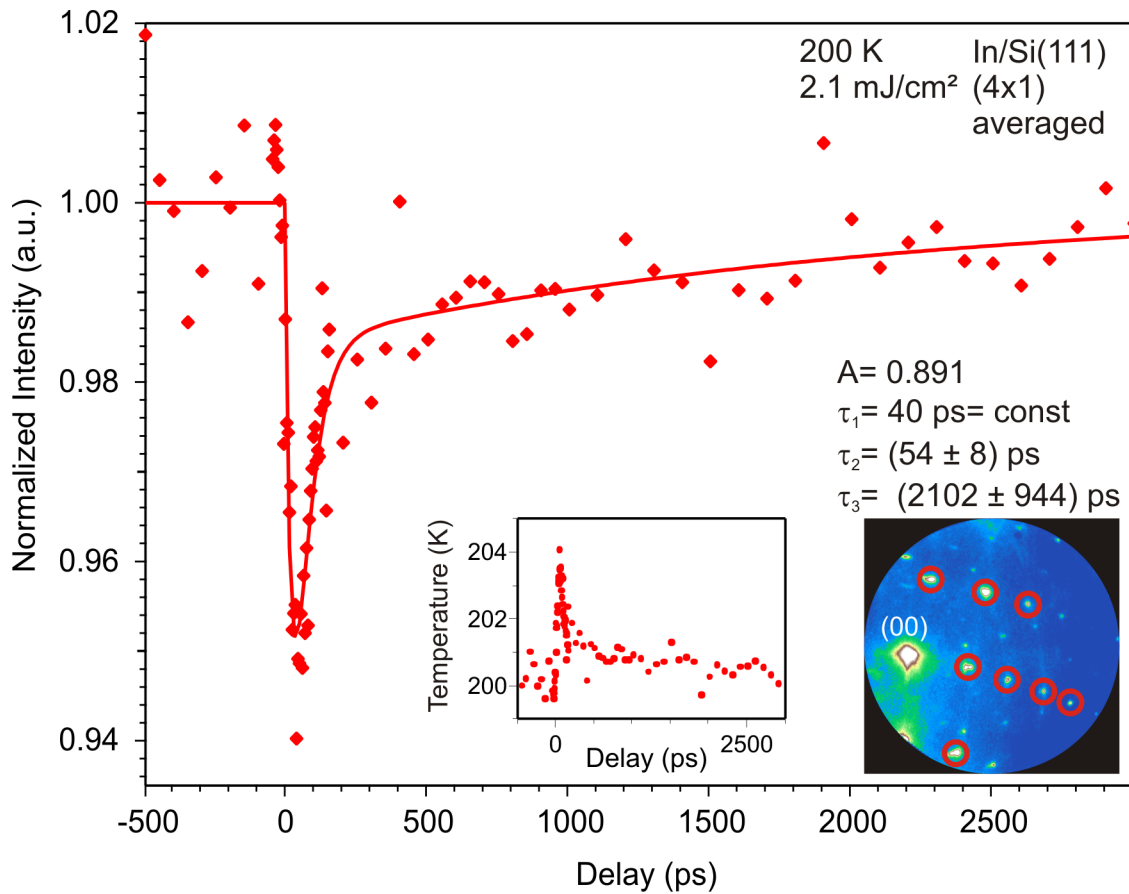


Abbildung 4.51: Zeitaufgelöste Messung an In/Si(111) (4×1) bei 200 K und einer Anregungsfluenz von 2.1 mJ/cm^2 . Die roten Datenpunkte sind eine Mittelung über die im RHEED-Bild rot gekennzeichneten (4×1)-Reflexe. Die Intensität bricht ein, und das zeitliche Verhalten muss mit der Fitfunktion 4.3 mit zwei Zeitkonstanten für den Abregungsprozess beschrieben werden. Die Anregungszeitkonstante wird bei $\tau_1 = 40 \text{ ps} = \text{const}$ gehalten. Die Zeitkonstante τ_2 ist mit 54 ps sehr kurz. Für τ_3 ergibt sich eine Zeit von mehr als 2000 ps . Im Inset ist die Umrechnung in einen Temperaturverlauf mit einer Oberflächen-Debye-Temperatur von 50 K gezeigt. Es ist ein Temperatur-Anstieg um 4 K abzulesen.

Hochtemperatur (4×1)-Phase kann demnach die Temperaturänderung der Oberfläche bestimmt werden.

In Abbildung 4.51 ist eine solche Messung bei einer Basistemperatur von 200 K und einer Anregungsfluenz von 2.1 mJ/cm^2 dargestellt. Die roten Datenpunkte ergeben sich aus der Mittelung über die acht markierten Nebenreflexe zweier Messungen. Auf Grund der niedrigen Oberflächen-Debye-Temperatur von Indium von ca. 50 K ist die Reflexintensität bei 200 K deutlich schwächer. Die Auswertung der Daten ist somit schwieriger, und es ist ein größeres Streuen der Datenpunkte zu beobachten. Es wurden weitere Messungen bei 300 K durchgeführt, die ein vergleichbares Verhalten zeigen. Der hier beobachtete Intensitätseinbruch von $\Delta I = 5\%$ kann, wie im Inset zu sehen, in eine Temperaturerhöhung von $\Delta T < 5 \text{ K}$ umgerechnet werden. Das transiente Verhalten der Intensität kann mit der Fitfunktion 4.3 mit zwei Zeitkonstanten für den Abkühlprozess beschrieben werden.

Die Anregungszeitkonstante wird weiterhin bei $\tau_1 = 40 \text{ ps} = \text{const.}$ gehalten. Die Zeitkonstante τ_2 ist mit 54 ps sehr kurz. Für τ_3 ergibt sich eine Zeit von mehr als 2000 ps . Diese Werte sind in guter Übereinstimmung mit den Messungen bei 300 K .

Fluenz- und Basistemperaturabhängige Messungen

Aus den vorherigen Ergebnissen folgt, dass die weiteren Messungen in „kurze“ ($8 - 10$ Minuten Messdauer), „mittlere“ ($20 - 30$ Minuten) und „lange“ (> 40 Minuten) unterteilt werden. Es ist nicht möglich - wie bei den Blei-Adsorbatsystemen in 4.2.1 - systematisch Fluenz- und Basistemperaturabhängigkeiten zu messen. Es werden einzelne Messungen an verschiedenen Filmen, die nach dem gleichen Rezept hergestellt wurden, verglichen.

Aus den HT-Phasen-Messungen kann, unter der Annahme, dass die Absorptionseigenschaften der beiden Phasen vergleichbar sind, bestimmt werden, dass bei einer Basistemperatur von 20 K und einem maximalen Temperatursprung von 5 K , die Probenoberfläche nicht über die Phasenübergangstemperatur T_C geheizt werden kann. Die einzige Möglichkeit für ein Erwärmen der Probe über T_C besteht bei einem T_0 von 90 K und einer kurzen Messdauer. Für diesen Fall kann von einem $T_C = 95 \text{ K}$ ausgegangen werden. Die Abhängigkeit der Sprungtemperatur von der Adsorbatbedeckung wurde im letzten Erklärungsansatz bereits näher erläutert. In Abbildung 4.52 a) sind die beobachteten Zeitkonstanten für unterschiedliche Basistemperaturen und Messdauern gegen die Fluenz aufgetragen. Es wurde zur besseren Übersichtlichkeit über mehrere Messungen gemittelt, woraus sich die Fehlerbalken ergeben. Die Messungen für 94 K , 8 Minuten Dauer und 1.0 mJ/cm^2 mit Zeitkonstanten von über 1500 ps fallen aus der Reihe. Die Messungen mit den Datenpunkten in rot und blau bei 20 K (Rauten) können, wie bereits diskutiert, nicht thermisch über den Phasenübergang getrieben werden. Der Datensatz für 94 K und 0.85 mJ/cm^2 zeigt eine vergleichbare, kurze Zeitkonstante. Bei diesen Parametern kann der Temperatursprung mit $< 2 \text{ K}$ abgeschätzt werden, was möglicherweise zu wenig ist, um die Probe ausreichend zu heizen. In dem Fall von 94 K und 30 Minuten Dauer hat sich durch Stabilisation der CDW-Phase T_C bereits auf $> 100 \text{ K}$ verschoben. Auch hier wird die Probenoberfläche nicht ausreichend geheizt. Nur in dem stark abweichenden Fall von 94 K , 8 Minuten Dauer und 1.0 mJ/cm^2 kann die Probenoberfläche auf über T_C erwärmt werden.

In Teil b) der Abbildung 4.52 sind die gemessenen Zeitkonstanten τ_2 für lange Messungen (> 40 Minuten Dauer) gegenüber der Fluenz aufgetragen. In rot und blau ist τ_2 für Viertel- und Achtelreflexe bei 20 K Basistemperatur (Rauten), in orange und grün (Kreise) für 70 K . Im Vergleich zwischen 4.52 a) und b) ist noch einmal deutlich zu erkennen, dass mit steigender Dauer des Experimentes die Zeitkonstante abnimmt. Darüber hinaus ist in b) jedoch weder eine Abhängigkeit von der Anregungsfluenz noch ein Unterschied zwischen den Basistemperaturen zu erkennen.

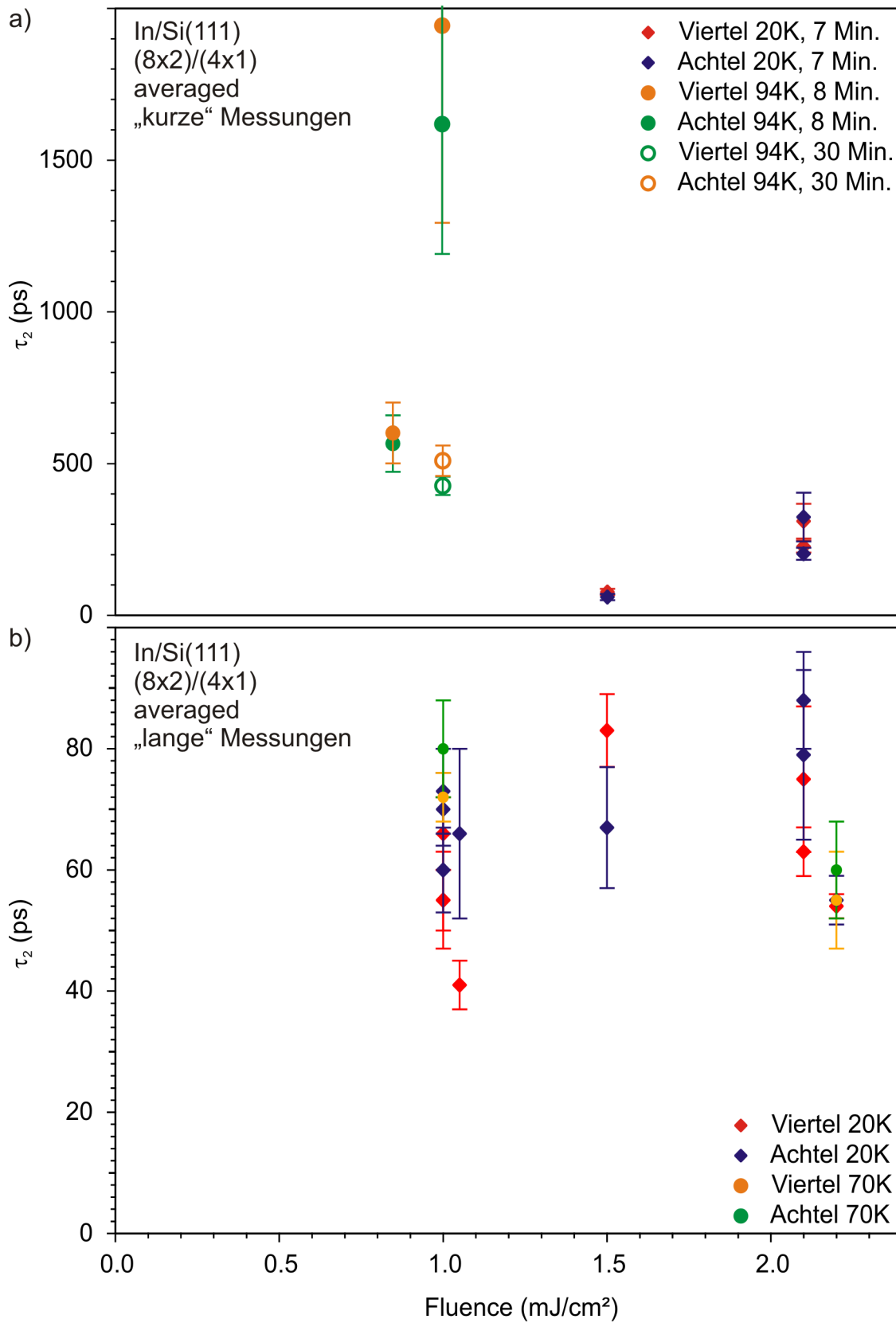


Abbildung 4.52: Fluenz- und Basistemperaturabhängigkeit für a) kurze und b) lange zeitaufgelöste Messungen an In/Si(111) $(4 \times 1) - (8 \times 2)$: In a) ist zu erkennen, dass im Fall von 94 K und $1 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ die Zeitkonstante sehr stark von den anderen Datenpunkten abweicht. Im Vergleich zwischen a) und b) ist nochmals zu erkennen, dass sich τ_2 bei längerer Messdauer verkürzt. In den langen Messungen in b) ist keine Fluenz- oder Basistemperaturabhängigkeit zu beobachten.

Diskussion

Mit der in Abbildung 4.52 a) dargestellten Abhängigkeit kann die Zerstörung und anschließende Wiederausbildung der CDW in zwei Regime unterteilt werden. In dem einen Bereich findet eine rein elektronische Anregung mit einer daraus resultierenden strukturellen Änderung statt. Im zweiten Fall spielen zusätzlich thermische Effekte eine Rolle.

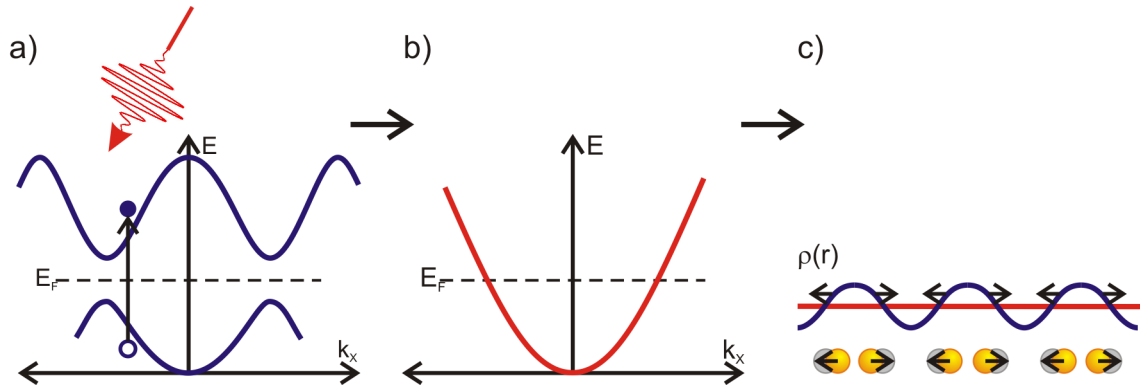


Abbildung 4.53: Vereinfachte schematische Darstellung zur „Zerstörung“ der CDW-Phase im TR-RHEED-Experiment.

In allen Experimenten mit Basistemperaturen unterhalb von 90 K ist der Phasenübergang rein elektronisch getrieben, da die Probe bei weitem nicht über die Phasenübergangstemperatur erwärmt werden kann. Aus diesem Grund ist auch bei $T_0 = 20$ K und Fluenzen $< 1 \text{ mJ/cm}^2$ der Phasenübergang im Experiment noch zu beobachten. Folgende Erklärung kann für die „Zerstörung“ der CDW-Phase geliefert werden: In Abschnitt 1.4.2 und 3.5 wurden der Bildungsmechanismus einer CDW, ihre elektronische Bandstruktur und Oberflächenordnung beschrieben (Abbildung 3.19). Im TR-RHEED-Experiment wird durch den Pumplaser das Elektronensystem der Probenoberfläche direkt angeregt. Diese heißen Elektronen besitzen genug Energie, um die Bandlücke, die für die Tieftemperatur-Phase charakteristisch ist, zu überwinden. Die Bandlücke ist nur einige meV groß, da sie in Experimenten im thermischen Gleichgewicht (statische Messungen) bereits bei geringen Temperaturen von ca. 100 K geschlossen wird. In den zeitaufgelösten Experimenten findet sogenanntes „Photo-Doping“ statt, wodurch die Bandlücke geschlossen wird, was einem Übergang von a) zu b) in dem stark vereinfachten Schema in Abbildung 4.53 entspricht. Der Energiegewinn, der durch die Bildung dieser Lücke entstanden ist, geht wieder verloren, und somit steht die Energie, die zur Verdopplung der Oberflächen-Einheitszelle und Verrückung der Indium-Atome notwendig ist, nicht mehr zur Verfügung. Die (8×2) -Rekonstruktion bildet sich wieder in eine (4×1) -Rekonstruktion zurück, Abbildung 4.53 c). Diese strukturelle Änderung wird in den TR-RHEED-Messungen direkt beobachtet. Das Schließen der elektronischen Bandlücke einer CDW kann hingegen z. B. mit Photoelektronen-Spektroskopie (PES) beobachtet werden. Schmitt et al. haben mit TR-ARPES das Schmelzen einer CDW beim Materialsystem $TbTe_3$ untersucht [109]. Innerhalb von 100 fs beobachten sie, dass sich die Bandlücke schließt. Aus diesen Daten folgt, dass auch bei dem Indium-System die beobachtete Zeitkonstante für die Zerstörung des CDW-Zustandes unterhalb der experimentellen Auflösung des TR-RHEEDs von 40 ps liegt. Die angeregten Elektronen thermalisieren anschließend,

und es findet Elektron-Phonon-Kopplung (vgl. Abschnitt 1.2) statt. Schließlich wird durch Thermalisierung des Phononensystems die Probe erwärmt. Die Temperaturänderung liegt im Experiment jedoch bei < 5 K. Der CDW-Zustand ist also bereits nach der Thermalisierung des Elektronensystems wieder der energetisch günstigste Zustand. Es bildet sich erneut eine Bandlücke aus, und die Oberfläche verändert ihre Rekonstruktion: Im TR-RHEED tauchen die (8×2) -Reflexe wieder auf. Für die strukturelle Änderung, die zur Neubildung der CDW notwendig ist, kann eine Zeitkonstante von 400 ps experimentell bestimmt werden. Diese Zeitkonstante ist stark von der zusätzlichen Bedeckung mit Adsorbatatomen abhängig. Bei einer reinen Fläche ohne Adsorbate findet eine „komplette Neubildung“ der CDW statt. Innerhalb von $\tau_2 = 400$ ps ändert sich die Struktur der ganzen Oberfläche. Durch Adsorbate kann, wie bereits beschrieben, die Tieftemperatur-Phase lokal um die Adsorbate stabilisiert werden, sodass in diesem Fall nur eine Bildung der (8×2) -Rekonstruktion von diesen „Keimzellen“ aus stattfindet. Die Zeitkonstante ist dementsprechend deutlich kürzer und kann bis auf 50 ps absinken.

Nur in dem Fall von 94 K Basistemperatur, mindestens 1 mJ/cm^2 Fluenz und einer sehr kurzen Messdauer und somit tiefen Phasenübergangstemperatur, findet ein „thermisches“ Heizen über T_C statt (vgl. Abbildung 4.52 a). Auch hier findet die Zerstörung der CDW-Phase durch ein Schließen der Bandlücke mittels Photo-Doping statt. Zusätzlich wird die Probe durch Elektron-Phonon-Kopplung so stark erwärmt, dass ihre Temperatur oberhalb der Phasenübergangs-Temperatur liegt. Bevor sich erneut eine CDW ausbilden kann, muss die Oberfläche unter T_C abkühlen. Das Abkühlen der Oberfläche unterhalb von T_C , die Bildung der Bandlücke und die anschließende strukturelle Bildung der CDW dauern mit > 1500 ps deutlich länger als für den rein elektronischen Fall. Diese Zeitkonstante ist in derselben Größenordnung wie τ_2 für die Hochtemperatur-Phase, da auch in dem Fall das Abkühlen der (4×1) -Rekonstruktion beobachtet wird.

In Abbildung 4.52 b) sind „lange“ Messungen für den rein elektronischen Fall in Abhängigkeit von der Fluenz und der Basistemperatur dargestellt. Die Zeitkonstante in den „langen“ Messungen wird durch die Fortbildung der CDW-Phase von stabilisierten Keimen aus gegeben. Wie zu erwarten, beeinflussen in dem Fall der elektronischen Anregung ohne „thermisches“ Heizen die Basistemperatur und die Anregungsfluenz nicht die Zeit, die für die strukturelle Änderung benötigt wird. Auch diese Messungen sind ein weiteres deutliches Indiz für die rein elektronische Anregung. In der Tabelle 4.7 sind die Ergebnisse für den $\text{In/Si}(111) (4 \times 1) - (8 \times 2)$ -Phasenübergang zusammengefasst.

Zeitkonstante	Anregungsmechanismus	Ausbildung CDW
50 ps	elektronisch	(8×2) gepinnt, Fortpflanzung der CDW
500 ps	elektronisch	Neu-Ausblidung der CDW
1500 ps	elektronisch und thermisch	Abkühlen unter T_C , Neu-Ausblidung der CDW

Tabelle 4.7: Übersicht über die gemessenen Zeitkonstanten für den $\text{In/Si}(111) (4 \times 1) - (8 \times 2)$ -Phasenübergang.

5 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden TR-RHEED-Experimente an verschiedenen Adsorbatsystemen auf Silizium-Substraten durchgeführt. Das erste Ziel war es, die Vibrationsanregung in Systemen mit Bedeckungen im Bereich einer Monolage zu beobachten. Die Daten und ihre Diskussion wurden in Kapitel 4.2 vorgestellt. In den Experimenten können anhand der aus der Literatur bekannten Strukturmodelle (Kapitel 3) verschiedene Vibrationsmoden in den TR-RHEED-Signalen identifiziert werden. Die gemessenen Zeitkonstanten für die Dissipation der Vibrationsmoden sind abhängig von der Kopplung an das Substrat und somit der Bindungsgeometrie. Die Ergebnisse sind im Einklang mit ersten theoretischen Rechnungen.

Zunächst wurden verschiedene Pb-Rekonstruktionen auf Si(111) ausführlich untersucht. Pb bildet auf Si(111) bei einer Bedeckung von $4/3$ Monolagen eine $\text{Si}(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -Rekonstruktion (Abschnitt 4.2.1). Im TR-RHEED-Experiment wird das transiente Verhalten der Intensität der (Überstruktur-) Beugungsreflexe aufgezeichnet und mittels des Debye-Waller Effektes kann damit direkt die Schwingungsamplitude der angeregten Adsorbatatome als Funktion der Zeit verfolgt werden. Das zeitliche Verhalten des Abregeprozesses kann für die $\text{Si}(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{Pb}/\text{Si}(111)$ -Rekonstruktion durch zwei exponentielle Funktionen beschrieben werden: Eine schnelle Zeitkonstante von 100 ps und eine deutlich langsamere von 2800 ps, siehe z. B. Abbildung 4.12. Die Zeitkonstante für den Anregungsprozess ist mit 40 ps durch die instrumentelle Zeitauflösung gegeben (vgl. 2.7). Zur Erklärung der zwei Zeitkonstanten für den Abregeprozess wird das Strukturmodell der $\text{Si}(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{Pb}/\text{Si}(111)$ herangezogen. In Abbildung 4.21 sind die unterschiedlichen Bindungsplätze der Pb-Atome hervorgehoben: Es gibt eine T1-Position, in der die Blei-Atome sich über den Si-Atomen der obersten Lage befinden und direkt an diese gebunden sind. Zusätzlich sind diese Pb-Atome an ein weiteres Pb-Atom gebunden, das an einem T4-Platz sitzt. Es liegt tiefer als die T1-Pb-Atome. Es ist nur an drei der T1-Atome gebunden und nicht an das Substrat. Durch diese deutlich verschiedene Bindungsgeometrie unterscheidet sich die Ankopplung an das Substrat. In Abbildung 4.22 ist die von Sung Sakong und Peter Kratzer [104] berechnete Phononen-Dispersionsrelation für das $\text{Si}(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{Pb}/\text{Si}(111)$ -System dargestellt. Durch weitere Rechnungen lassen sich den verschiedenen Pb-Atomen folgende Phononenmoden zuordnen:

- T4-Atome mit $18.3 \text{ cm}^{-1} \hat{=} 2.27 \text{ meV}$ und
- T1-Atome mit höherenergetischen Moden bei 33 cm^{-1} , 32.7 cm^{-1} und 32.1 cm^{-1} , das entspricht Energien zwischen 3.98 meV und 4.09 meV.

Wird mit diesen Angaben der Überlapp zwischen der Zustandsdichte für das Si-Substrat und den Adsorbatmoden betrachtet, so ergibt sich aus dem Schema in Abbildung 4.23 für die T1-Mode ein größerer Überlapp als für die T4-Mode. Der T1-Mode wird die kurze Zeitkonstante zugeordnet, der T4-Mode die lange Zeitkonstante. Mit dieser Abschätzung ergibt sich für die Kopplung an das Substrat bzw. als Beziehung zwischen den Zeitkonstanten ein Faktor 12. In den Experimenten wird

ein Faktor 28 beobachtet. Diese Abweichung kann durch die starke Vereinfachung des vorgestellten Modells erklärt werden.

In ersten zeitabhängigen DFT-Rechnungen von Sung Sakong [104] kann die kurze Zeitkonstante von 100 ps bestätigt werden. Eine theoretische Bestätigung der langen Zeitkonstante $\tau_3 = 2800$ ps liegt zu diesem Zeitpunkt noch nicht vor.¹ Eine Erklärung dafür ist, dass in den Simulationen eine einzelne Einheitszelle betrachtet wird. Den Pb-Atomen kann während der Rechnungen kein fester Bindungsplatz (T1 oder T4) zugewiesen werden. Effekte, die durch diese Bindungsplätze oder Kopplung zwischen den Einheitszellen hervorgerufen werden, können durch die bisherigen Rechnungen nicht wiedergegeben werden. Zur weiteren Erklärung der Messdaten sind theoretische Berechnungen mit mehr Einheitszellen notwendig.

In den Experimenten ist zudem eine starke Fluenzabhängigkeit zu beobachten: Der Einfluss der langen Zeitkonstante, der durch ihre Amplitude $(1 - A)$ angegeben wird, nimmt von nahezu null auf < 0.3 bei einer Änderung von 0.4 mJ/cm^2 auf 8 mJ/cm^2 zu. Der Gesamtintensitätseinbruch zeigt ein sättigungsähnliches Verhalten, wie in Abbildung 4.15 dargestellt ist. Da eindeutig keine Abhängigkeit höherer Ordnungen von der Anregungsfluenz beobachtet wurde, kann ein Einfluss des Substrates ausgeschlossen werden. Die Fluenzabhängigkeit des Amplitudenverhältnisses zwischen T1 und T4 kann über eine anharmonische Kopplung zwischen der schnell zerfallenden T1-Mode und der T4-Mode erklärt werden. Auch hier sind in Zukunft theoretische Rechnungen zur genaueren Analyse der Kopplung zwischen den Moden nötig.

In winkelabhängigen, zeitaufgelösten Messungen ist eine Abhängigkeit von $(1 - A)$ zu beobachten: Eine Vergrößerung des Einfallswinkels bedeutet eine Erhöhung der Parallelkomponente des Impulsübertrages. Der Einfluss der langen Zeitkonstante steigt mit dem Winkel. Daraus kann abgeleitet werden, dass die T4-Mode, die die lange Zeitkonstante verursacht, im Vergleich zur T1-Mode einen größeren Senkrecht-Anteil in der Schwingung besitzt. Die T4-Pb-Atome sind durch drei Bindungen an die T1-Atome gebunden. Diese Bindungsgeometrie erlaubt bevorzugt Schwingungen in die vertikale und nicht in die horizontale Richtung. Im Gegensatz dazu sind die T1-Atome in der Lage sowohl horizontal als auch senkrecht zu schwingen. Darüber hinaus kann eine Abhängigkeit von $(1 - A)$ von der Reflexordnung und somit der Parallelkomponente des Impulsübertrages nachgewiesen werden. Auch hier ist für die Überstruktur-Reflexe mit dem kleineren Einfluss von Δk_{\parallel} - und somit größerem Δk_{\perp} -Anteil - eine größere Amplitude für die lange Zeitkonstante zu beobachten.

Zur weiteren Bestätigung dieses Erklärungsansatzes wurden zusätzliche TR-RHEED-Experimente an der $(\sqrt{7} \times \sqrt{3})$ -Rekonstruktion von Pb auf Si(111) durchgeführt (Abschnitt 4.2.2). Für eine Bedeckung von 1.2 Monolagen bildet sich diese Rekonstruktion, die ähnliche strukturelle Elemente besitzt wie die $\text{SiC}(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -Rekonstruktion: Auch hier kann im Strukturmodell zwischen T1- und T4-Pb-Atomen unterschieden werden (Abbildung 4.29). Das dynamische Verhalten kann mit denselben zwei Zeitkonstanten, 100 ps und 2800 ps, beschrieben werden. Es ist auch hier die deutliche Fluenzabhängigkeit von $(1 - A)$ - und damit der Amplitude der langen Zeitkonstante - zu beobachten. Die Daten werden in den Abbildungen 4.26 und 4.28 verglichen.

In der $(\sqrt{7} \times \sqrt{3})$ -Rekonstruktion kommen zusätzlich zu den T1- und T4-Atomen auch Pb-Atome im Strukturmodell vor, die - wie im Falle der $1/3 \text{ ML}$ - mit drei Bindungen direkt an das Substrat gebun-

¹Während der Drucklegung dieser Arbeit könnte theoretisch eine lange Zeitkonstante $\tau_3 > 2000$ ps und eine kurze von 100 ps bestätigt werden.

den sind. Aus diesem Grund wurden erste Experimente an der $\beta(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -Phase von Pb/Si(111) durchgeführt (Abschnitt 4.2.3). In der Literatur wird für diese Rekonstruktion ein Phasenübergang zu einer (3×3) -Rekonstruktion diskutiert, für den auch experimentelle Hinweise in LEED-Bildern gefunden wurden (Abbildung 4.33). In den zeitaufgelösten Messungen zeigt sich jedoch ein sehr ungewöhnliches Verhalten von Intensitätseinbrüchen und Intensitätsanstiegen, die teilweise mit einer oder mit zwei Zeitkonstanten beschrieben werden können. Die Intensitätsanstiege können durch eine Änderung des Winkels aufgehoben werden. Dieses Verhalten könnte durch den Phasenübergang erklärt werden. Es ist jedoch wahrscheinlicher, dass es sich um einen vom Si-Substrat hervorgerufenen Effekt handelt. Diese Annahme begründet sich darauf, dass erst bei sehr hohen Fluenzen minimale Effekte zu erkennen sind. Außerdem sind die Intensitätsanstiege nur für die Reflexe zu beobachten, die durch Kikuchi-Linien aufgespalten werden. Eine Betrachtung des Intensitätseinbruches in Abhängigkeit der Fluenz zeigt einen nicht linearen Verlauf. Für eine Anregung des Si-Substrats mit $E = 1.55 \text{ eV}$ ist ein 3PPE-Prozess notwendig. Im Falle der $\beta(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -Phase wird eine Abhängigkeit von ΔI von Fluenz² beobachtet. Daraufhin wurden Experimente an reinem Si(111) (7×7) durchgeführt. In diesem Fall ist ab $> 8.0 \text{ mJ/cm}^2$ ein sehr kleiner Effekt zu beobachten: Die Intensität des (00)-Reflexes bricht um ca. 1% ein, wenn eine Kikuchi-Linie durch ihn hindurch läuft. Eine Darstellung von ΔI in Abhängigkeit der Fluenz zeigt ein hochgradig nicht lineares Verhalten. Für das Materialsystem $\beta(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{Pb/Si(111)}$ und auch das Substrat finden weitere ausführliche Untersuchungen mit fluenz-, basistemperatur- und winkelabhängigen Messungen im Rahmen der Diplomarbeit von Jörg Reimann statt [100]. Für die vorher gezeigten Messungen, mit Fluenzen bis zu 8.5 mJ/cm^2 , kann auf Grund dieser Ergebnisse weiterhin eine Anregung des Substrates ausgeschlossen werden, da weder die Fluenzen hoch genug waren, noch ein Multi-Photonen-Prozess beobachtet werden konnte.

Da sich die $1/3 \text{ ML}$ von Pb/Si(111) demnach nicht als Modellsystem für die Anregung einer $1/3 \text{ ML}$ eignet, wurden weitere Ergebnisse für $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{Ag/Si(111)}$, $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{In/Si(111)}$, $(\sqrt{31} \times \sqrt{31})\text{In/Si(111)}$ und $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{Bi/Si(111)}$ präsentiert (Abschnitt 4.2.4). Nur für Bi wurden Fluenzen $> 3 \text{ mJ/cm}^2$ verwendet und somit dynamische Effekte beobachtet. Obwohl auch hier hohe Fluenzen benötigt werden, wird zunächst ein Substrateinfluss ausgeschlossen, da $\Delta I \sim \text{Fluenz}$ ist. Es wird ein einfaches Modell basierend auf einem harmonischen Oszillator und dem Debye-Waller-Effekt vorgestellt. Damit kann erklärt werden, warum eine $1/3 \text{ ML}$ einen deutlich geringeren Intensitätseinbruch zeigt als 1 ML . Mit dieser Argumentation wird verständlich, warum trotz zusätzlicher Pb-Atome in der Bindungsgeometrie einer $1/3 \text{ ML}$ die Signale für die $(\sqrt{7} \times \sqrt{3})$ - und $\text{SiC}(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -Rekonstruktion übereinstimmen. Für genauere Aussagen zur Vibrationsanregung in Adsorbatsystemen mit $1/3 \text{ ML}$ Bedeckung und die zu erwartenden Zeitkonstanten sind theoretische Berechnungen nötig.

Im zweiten Teil der vorliegenden Arbeit, Kapitel 4.3, wurde erstmalig die strukturelle Dynamik von Oberflächen-Phasenübergängen mit TR-RHEED untersucht. Als erstes Modellsystem wurde der Si(001) $c(4 \times 2) - (2 \times 1)$ -Ordnungs-Unordnungs-Phasenübergang, der bei 200 K stattfindet, untersucht. Die Dynamik dieses Phasenübergangs kann mit TR-RHEED beobachtet werden: Die Laue-Ringe, auf denen die $c(4 \times 2)$ -Reflexe liegen, verschwinden im zeitlichen Überlapp nahezu vollständig, wie in Abbildung 4.42 zu sehen ist. Der beobachtete Intensitätseinbruch in den (2×1) -Reflexen ist jedoch gleichzeitig sehr klein. Es wurde eine Photonenenergie von 1.55 eV und eine geringe Fluenz von 2.3 mJ/cm^2 verwendet, sodass auch weiterhin sowohl ein 1PPE- als auch Multiphotonen-Prozess ausgeschlossen werden können. Die Anregung des Phasenübergangs wird

mit Absorption im Oberflächenzustand der gebuckelten Dimere erklärt, analog zur Anregung durch Elektronen-Injektion mit einer STM-Spitze (vgl. Abschnitt 3.3). Die beobachteten Zeitkonstanten von 600 – 800 ps sind in guter Übereinstimmung mit der Literatur [134]. Es wird im Moment von Friedrich Klasing und Martin Kammler im Projekt B2 ein zeitaufgelöstes LEED aufgebaut. Der Si(001) $c(4 \times 2) - (2 \times 1)$ -Phasenübergang ist ein Materialsystem, das hervorragend für die Untersuchung in einem zeitaufgelösten LEED geeignet ist.

Als letztes Materialsystem wird in dieser Arbeit In/Si(111) vorgestellt. Hier findet für 1 ML Indiumbedeckung auf Si(111) ein Peierls-artiger Phasenübergang unter Ausbildung einer CDW (Abschnitt 1.4.2 und 3.5) von der Hochtemperatur- (4×1) - zu einer Tieftemperatur- (8×2) -Phase statt. Dieser Übergang kann im TR-RHEED sehr anschaulich verfolgt werden: Während im zeitlichen Überlapp die Reflexe und Streaks der (8×2) verschwinden, steigt zeitgleich die Intensität in den Reflexen der (4×1) -Rekonstruktion an. Ein Intensitätsanstieg kann jedoch nicht wie bisher mit einem einfachen Debye-Waller-Effekt erklärt werden. Im Gegensatz zur $\beta(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{Pb/Si}(111)$ kann sehr deutlich ein echter struktureller Übergang auf der Oberfläche beobachtet werden. In den zeitaufgelösten Messungen ist darüber hinaus eine Abhängigkeit von der Dauer einer Messung bzw. von dem Alter eines Filmes zu beobachten. Eine systematische Untersuchung zeigt in den Abbildungen 4.47 und 4.48, dass die Zeitkonstante mit dem Alter des Filmes - und somit der Anzahl an FremdadSORBATen auf der Oberfläche - abnimmt. Gleichzeitig kann beobachtet werden, dass die Phasenübergangstemperatur von 90 K auf 135 K ansteigt. Die CDW- (8×2) -Phase wird durch „Pinning“ an Adsorbaten stabilisiert. Es wird angenommen, dass in direkter Umgebung von Adsorbaten (8×2) -rekonstruierte Bereiche während des Phasenübergangs erhalten bleiben. Zusammen mit den zeitaufgelösten Daten bedeutet dies, dass Zeitkonstanten für zwei unterschiedliche Prozesse beobachtet werden können:

- 400 ps für die komplette Neubildung der (8×2) -Rekonstruktion aus den kurzen Messungen und
- 60 ps für die Ausbreitung der CDW von Keimzellen um Adsorbate herum über die ganze Oberfläche aus den langen Messungen.

Zusätzlich wird eine extreme Winkelabhängigkeit der Intensitätsänderung für den (00)-Reflex und einige Viertelreflexe beobachtet, was durch dynamische Streutheorie erklärt werden kann. Um eine Änderung der Zeitkonstanten in Abhängigkeit von der Streubedingung beobachten zu können, sind weitere Experimente notwendig. Bei diesen muss genau darauf geachtet werden, dass nicht nur der Einfluss der Adsorbate auf die Zeitkonstante gemessen wird. Es müssten jeweils an einem frisch präparierten Film eine kurze und danach eine lange Messung durchgeführt werden, wobei der Winkel genau kontrolliert werden muss. Im nächsten Experiment müsste der Winkel um $\Delta\varphi = 0.1^\circ$ geändert werden und unter identischen Bedingungen an einem neu präparierten Film gemessen werden. Zur genauen Kontrolle des Winkels wurde bereits eine Laser-Justiereinheit gebaut.

In weiteren fluenz- und basistemperaturabhängigen Messungen wird der Anregungs- bzw. Zerstörungsmechanismus der CDW untersucht. Aus Messungen an der Hochtemperatur (4×1) -Phase ist bekannt, dass der Temperaturanstieg bei 2.1 mJ/cm^2 $\Delta T < 5 \text{ K}$ ist (Abbildung 4.51). In nahezu allen durchgeführten Messungen kann die CDW demnach nicht durch thermische Anregung (= Erwärmen über die Phasenübergangstemperatur) zerstört werden. Stattdessen wird eine elektronische Anregung vorgeschlagen, wobei durch eine Anregung des Elektronensystems die Bandlücke des CDW-Zustandes geschlossen wird und somit der Phasenübergang stattfindet. Nur in dem Fall

einer kurzen Messung bei 94 K Basistemperatur in Abbildung 4.52 a) findet ein „thermisches“ Heizen über T_C statt. Zusätzlich zum Schließen der Bandlücke mittels elektronischer Anregung wird die Probe in diesem Fall so stark erwärmt, dass ihre Temperatur die Phasenübergangstemperatur überschreitet. Im Abregeverhalten ist somit dominant das Abkühlen der Oberfläche unter die Phasenübergangstemperatur T_C zu beobachten. Dieser Prozess liegt mit einer Zeitkonstante von > 1500 ps deutlich über der Dauer für das Öffnen der Bandlücke und die anschließende strukturelle Bildung der CDW von 400 ps im rein elektronischen Fall.

In Zukunft wären gezielte Experimente mit Adsorbatatomen auf einer (8×2) -Rekonstruktion sehr interessant. Aus der Literatur ist bekannt, dass je nach Art des Adsorbates eine Stabilisierung der CDW-Phase und Erhöhung der Phasenübergangstemperatur oder eine Absenkung von T_C [112] erfolgen können. Im Rahmen der TR-RHEED-Messungen kann herausgefunden werden, welche Adsorbate den hier vorgestellten Effekt der Stabilisierung haben. Eine Erhöhung der Übergangstemperatur macht CDW-Materialien technologisch einfacher zugänglich. Zusätzlich zu TR-RHEED-Experimenten sind hier SPA-LEED-Experimente möglich, um z.B. den Einfluss der Adsorbate auf die Länge der quasi 1-dimensionalen Indium-Ketten zu analysieren.

Aus den hier vorgestellten Daten kann nur eine Aussage über den Anregungsmechanismus gemacht werden, jedoch nicht zur Zeitskala, in der die Anregung stattfindet. Eine Verbesserung der Zeitauflösung im TR-RHEED durch geneigte Laser-Pulsfronten, wie in Abschnitt 2.7 vorgestellt, ermöglicht eine Bestimmung der Zeitkonstante für die Anregung.

Eine Zusammenfassung der gesamten Messergebnisse ist in Tabelle 5.1 dargestellt.

Material	Rekonstruktion	Bedeckung [ML]	$\Theta_{D,surf}$ [K]	dynamisches Verhalten	Fluenz [mJ/cm ²]	Kapitel
Si(111)	(7×7)	-		ca. 1000 ps	$> 8 - 10$	4.31
Si(001)	$c(4 \times 2) - (2 \times 1)$	-		Phasenübergang 800 ps	2.3	4.3.1
Bi/Si(111) oder Si(001)		> 6	47	eine Zeitkonstante, $\sim d$	< 2.5	[39], 4.1.1
Bi/Si(111)	$(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$	1/3 oder 1	95	> 2500 ps	$> 3 - 8$	4.2.4.1
Pb/Si(111)		Inseln	37	eine Zeitkonstante	$0.5 - 8$	[39], 4.1.2
Pb/Si(111)	$\beta(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$	1/3	136	100 ps und 1000 ps	$> 4 - 10$	4.2.3
Pb/Si(111)	$(\sqrt{7} \times \sqrt{3})$	1.2	61	100 ps und 2800 ps	$0.5 - 8$	4.2.2
Pb/Si(111)	$SIC(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$	4/3	61	100 ps und 2800 ps	$0.5 - 8$	4.2.1
ln/Si(111)	$(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$	1/3		keine Änderung	< 2.3	4.2.4.3
ln/Si(111)	$(\sqrt{31} \times \sqrt{31})$	$> 1/3, < 1$		keine Änderung	< 2.3	4.2.4.3
ln/Si(111)	(4×1)	1	50	50 ps und > 2000 ps	< 2.3	4.51
ln/Si(111)	$(4 \times 1) - (8 \times 2)$	1	50	Phasenübergang, 50 – 1500 ps	< 2.3	4.3.2
Ag/Si(111)	$(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$	1	99	keine Änderung	2.3	4.2.4.2

Tabelle 5.1: Übersicht der in dieser Arbeit vorgestellten Messergebnisse.

Literaturverzeichnis

- [1] M. Aeschlimann, E. Hull, J. Cao, C. A. Schmuttenmaer, L. G. Jahn, Y. Gao, H. E. Elsayed-Ali, D. A. Mantell, and M. R. Scheinfein. A picosecond electron gun for surface analysis. *Review of Scientific Instruments*, 66(2):1000–1009, feb 1995.
- [2] S. I. Anisimov, Y. A. Imas, G. S. Romanov, and Y. V. Khodyko. Effects of high-power radiation on metals. *JRPS*, 53241:1–244, 1971.
- [3] D. E. Aspnes and A. A. Studna. Dielectric functions and optical parameters of Si, Ge, GaP, GaAs, GaSb, InP, InAs, and InSb from 1.5 to 6.0 eV. *Phys. Rev. B*, 27(2):985, Jan 1983.
- [4] R. Z. Bakhtizin, Ch. Park, T. Hashizume, and T. Sakurai. Atomic structure of Bi(111) on the Si(111) surface. *The 1993 international conference on scanning tunneling microscopy*, 12(3):2052–2054, 1994.
- [5] R. F. Barnes, M. G. Lagally, and M. B. Webb. Multiphonon Scattering of Low-Energy Electrons. *Phys. Rev.*, 171(3):627–633, Jul 1968.
- [6] P. Baum and A. H. Zewail. Breaking resolution limits in ultrafast electron diffraction and microscopy. *PNAS*, 103:16105, 2006.
- [7] R. S. Becker, G. S. Higashi, and J. A. Golovchenko. Low-Energy Electron Diffraction during Pulsed Laser Annealing: A Time-Resolved Surface Structural Study. *Phys. Rev. Lett.*, 52(4):307–310, Jan 1984.
- [8] W. Braun. *Applied RHEED: Reflection High-Energy Electron Diffraction During Crystal Growth*. Springer Verlag, 1999.
- [9] I. Brihuega, O. Custance, R. Perez, and J. M. Gomez-Rodriguez. Intrinsic Character of the (3×3) to $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ Phase Transition in Pb/Si(111). *Phys. Rev. Lett.*, 94:046101, 2005.
- [10] I. Brihuega, M. M. Ugeda, and J. M. Gomez-Rodriguez. Surface diffusion of Pb single adatoms on the Si (111)- $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Pb system. *Phys. Rev. B*, 76:035422, 2006.
- [11] B. N. Brockhouse, T. Arase, G. Caglioti, K. R. Rao, and A. D. B. Woods. Crystal Dynamics of Lead. I. Dispersion Curves at 100K. *Phys. Rev.*, 128(3):1099–1111, Nov 1962.
- [12] S. D. Brorson, A. Kazeroonian, J. S. Moodera, D. W. Face, T. K. Cheng, E. P. Ippen, M. S. Dresselhaus, and G. Dresselhaus. Femtosecond Room-Temperature Measurement of the Electron-Phonon Coupling Constant in Metallic Superconductors. *Phys. Rev. Lett.*, 64:2172, 1990.
- [13] K. Budde, E. Abram, V. Yeh, and M. C. Tringides. Uniform, self-organized, seven-step height Pb/Si(111)- (7×7) islands at low temperatures. *Phys. Rev. B*, 61:R10602–R10605, 2000.
- [14] M. Cardona and D. L. Greenaway. Optical Properties and Band Structure of Group IV-VI and Group V Materials. *Phys. Rev.*, 133(6A):A1685–A1697, Mar 1964.

- [15] J. A. Carlisle, T. Miller, and T.-C. Chiang. Photoemission study of the growth, desorption, Schottky-barrier formation, and atomic structure of Pb on Si(111). *Phys. Rev. B*, 45:3400–3409, 1992.
- [16] J. M. Carpinelli, H. H. Weitering, E. W. Plummer, and R. Stumpf. Direct observation of a surface charge density wave. *Nature*, 381(6581):398–400, May 1996.
- [17] T.-L. Chan, C. Z. Wang, M. Hupalo, M. C. Tringides, and K. M. Ho. Quantum Size Effect on the Diffusion Barriers and Growth Morphology of Pb/Si(111). *Phys. Rev. Lett.*, 96:226102, 2006.
- [18] T.-L. Chan, C. Z. Wang, M. Hupalo, M. C. Tringides, Z.-Y. Lu, and K. M. Ho. First-principles studies of structures and stabilities of Pb/Si(111). *Phys. Rev. B*, 68:045410, 2003.
- [19] B. S. Chandrasekhar and J. A. Rayne. Elastic Constants of Indium from 1.4 to 300K. *Phys. Rev.*, 124(4):1011–1014, Nov 1961.
- [20] E. Conrad. *Physical Structure, Chapter 7: Diffraction Methods*, volume 1. North-Holland, 1996.
- [21] E. H. Conrad, L. R. Allen, D. L. Blanchard, and T. Engel. Effects of inelastic scattering on He diffraction lineshapes. *Surf. Sci.*, 184(1-2):227 – 254, 1987.
- [22] A. Cudazzo, G. Profeta, and A. Continenza. Low temperature phases of Pb/Si(111) and related surfaces. *Surf. Sci.*, 602:747–754, 2008.
- [23] C. Davisson and L. H. Germer. Diffraction of Electrons by a Crystal of Nickel. *Phys. Rev.*, 30(6):705–740, Dec 1927.
- [24] D. N. Denzler. *Untersuchung zur Ultrakurzzeitdynamik photostimulierter Oberflächenreaktionen und der Energierelaxation in Metallen*. PhD thesis, FU Berlin, 1999.
- [25] Y. G. Ding, C. T. Chan, and K. M. Ho. Structure of the $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ Ag/Si(111) surface from first-principles calculations. *Phys. Rev. Lett.*, 67(11):1454–1457, September 1991.
- [26] C. B. Duke. Semiconductor Surface Reconstruction: The Structural Chemistry of Two-Dimensional Surface Compounds. *Chemical Reviews*, 96(4):1237–1260, 1996. PMID: 11848788.
- [27] J. R. Dwyer, Ch. T. Hebeisen, M. Ernstorfer, R. Harb, V. B. Deyirmenjian, R. E. Jordan, and R. J. D. Miller. Femtosecond electron diffraction: "making the molecular movie". *Phil. Trans. R. Soc. A*, 364:741–778, 2006.
- [28] J. Eichler and H. J. Eichler. *Laser: Bauformen, Strahlführungen, Anwendungen*. Springer Verlag, 4th edition, 2002.
- [29] H. E. Elsayed-Ali. Surface Debye temperature measurement with reflection high-energy electron diffraction. *J. Appl. Phys.*, 79:6853, 1996.
- [30] H. E. Elsayed-Ali and J.W. Herman. Picosecond time-resolved surface-lattice temperature probe. *Appl. Phys. Lett.*, 57:1508, 1990.
- [31] H. E. Elsayed-Ali and G. A. Mourou. Picosecond reflection high energy electron diffraction. *Appl. Phys. Lett.*, 52:103, 1987.
- [32] Y. Enta, S. Suzuki, and S. Kono. Angle-resolved-photoemission study of the electronic structure of the Si(001) $c(4 \times 2)$ surface. *Phys. Rev. Lett.*, 65(21):2704–2707, Nov 1990.

-
- [33] K. Fleischer, S. Chandola, N. Esser, and J. F. McGilp. Optical properties of indium nanowires - an adsorption study. *physica status solidi (b)*, 242:2655–2663, 2005.
- [34] O. Gallus, Th. Pillo, M. Hengsberger, P. Segovia, and Y. Baer. A System with a complex phase transition: Indium chains on Si(111). *The European Physical Journal B*, 20:313–319, 2001.
- [35] W. Greiner, L. Neise, and H. Stöcker. *Thermodynamik und Statistische Mechanik, Bd. 9.* Deutsch (Harri), 2. überarb. u. erw. edition, 1993.
- [36] W. Greiner, L. Neise, and H. Stöcker. *Thermodynamics and statistical mechanics.* Springer Verlag, corr. 3. print. edition, 2000.
- [37] G. Gruener. The dynamics of charge-density waves. *Rev. Mod. Phys.*, 60(4):1129–1181, Oct 1988.
- [38] A. Hanisch, B. Krenzer, T. Pelka, S. Möllenbeck, and M. Horn-von Hoegen. Thermal response of epitaxial thin Bi films on Si(001) upon femtosecond laser excitation studied by ultrafast electron diffraction. *Phys. Rev. B*, 77(12):125410, Mar 2008.
- [39] A. Hanisch-Blicharski. *Ultraschnelle Elektronenbeugung an Oberflächen zur Untersuchung des ballistischen Wärmetransports in nanoskaligen Heterosystemen.* PhD thesis, Universität Duisburg-Essen, 2009.
- [40] K. Hata, S. Yoshida, and H. Shigekawa. $p(2 \times 2)$ Phase of Buckled Dimers of Si(100) Observed on n-Type Substrates below 40 K by Scanning Tunneling Microscopy. *Phys. Rev. Lett.*, 89(28):286104, Dec 2002.
- [41] M. Henzler and W. Göpel. *Oberflächenphysik des Festkörpers.* Teubner Studienbücher, 2. edition, 1994.
- [42] J. W. Herman and H. E. Elsayed-Ali. Time-Resolved Study of Surface Disordering of Pb(110). *Phys. Rev. Lett.*, 68:2952, 1992.
- [43] J. W. Herman and H. E. Elsayed-Ali. Time-resolved structural studies of the low-index faces of lead. *Phys. Rev. B*, 49:4886–4897, 1994.
- [44] J. W. Herman, H. E. Elsayed-Ali, and E. A. Murphy. Time-resolved structural study of Pb(100). *Phys. Rev. Lett.*, 71:400–403, 1993.
- [45] I. Hernandez-Calderon and H. Höchst. New method for the analysis of reflection high-energy electron diffraction: α -Sn(001) and InSb(001) surfaces. *Phys. Rev. B*, 27(8):4961–4965, Apr 1983.
- [46] R. Hild. *Sb und Bi als Surfactants auf Si(001) und in der Ge-Heteroepitaxie auf Si(111).* PhD thesis, Universität Duisburg-Essen, 2006.
- [47] H. Hirayama, S. Baba, and A. Kinbara. Electron energy loss measurements of In/Si(111) superstructures: Correlation of the spectra with surface superstructures. *Appl. Surf. Sci.*, 33-34:193 – 198, 1988.
- [48] Ph. Hofmann. The surfaces of bismuth: Structural and electronic properties. *Prog. Surf. Sci.*, 81:191–245, 2006.
- [49] K. Horikoshi, X. Tong, T. Nagao, and S. Hasegawa. Structural phase transitions of Pb-adsorbed Si(111) surfaces at low temperatures. *Phys. Rev. B*, 60(19):13287–13290, Nov 1999.

- [50] M. Horn-von Hoegen. Growth of semiconductor layers studied by spot profile analysing low energy electron diffraction. *Zeitschrift für Kristallografie*, 214:1–75, 1999.
- [51] C.-H. Hsu, F.-C. Chuang, M. A. Albao, and V. Yeh. Electronic structure of the $Pb/Si(111) - (\sqrt{7} \times \sqrt{3})$ surface reconstruction: A first-principles study. *Phys. Rev. B*, 81(3):033407, Jan 2010.
- [52] M. Hupalo, T. L. Chan, C. Z. Wang, K. M. Ho, and M. C. Tringides. Atomic models, domain-wall arrangement, and electronic structure of the dense $Pb/Si(111) - (\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ phase. *Phys. Rev. B*, 66:161410, 2002.
- [53] M. Hupalo, J. Schmalian, and M. C. Tringides. "Devil's Staircase" in $Pb/Si(111)$ Ordered Phases. *Phys. Rev. Lett.*, 90:216106, 2003.
- [54] M. Hupalo, V. Yeh, L. Berbil-Bautista, S. Kremmer, E. Abram, and M. C. Tringides. Uniform-height island growth of Pb on $Si(111) - Pb (\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ at low temperatures. *Phys. Rev. B*, 64:155307, 2001.
- [55] H. Ibach and H. Lüth. *Festkörperphysik- Einführung in die Grundlagen*. Springer Verlag, 3. edition, 1990.
- [56] A. Janzen. *Ultraschnelle Elektronenbeugung an Oberflächen*. PhD thesis, Universität Duisburg-Essen, 2010.
- [57] A. Janzen, B. Krenzer, O. Heinz, P. Zhou, D. Thien, A. Hanisch, F.-J. Meyer zu Heringdorf, D. von der Linde, and M. Horn-von Hoegen. A pulsed electron gun for ultrafast electron diffraction at surfaces. *Rev. Sci. Instrum.*, 78:013906, 2007.
- [58] A. Janzen, B. Krenzer, P. Zhou, D. von der Linde, and M. Horn-von Hoegen. Ultrafast electron diffraction at surfaces after laser excitation. *Surf. Sci.*, 600:4094–4098, 2006.
- [59] C. A. Jeffrey, E. H. Conrad, R. Feng, M. Hupalo, C. Kim, P. J. Ryan, P. F. Miceli, and M. C. Tringides. Influence of Quantum Size Effects on Island Coarsening. *Phys. Rev. Lett.*, 96:106105, 2006.
- [60] G. Jnawali, H. Hattab, B. Krenzer, and M. Horn-von Hoegen. Lattice accommodation of epitaxial $Bi(111)$ films on $Si(001)$ studied with SPA-LEED and AFM. *Phys. Rev. B*, 4:195340, 2006.
- [61] G. Jnawali, H. Hattab, F.-J. Meyer zu Heringdorf, B. Krenzer, and M. Horn-von Hoegen. Lattice-matching periodic array of misfit dislocations: Heteroepitaxy of $Bi(111)$ on $Si(001)$. *Phys. Rev. B*, 76:035337, 2007.
- [62] A. Kalus. *Zeitaufgelöste Elektronenbeugung an adsorbatbedeckten Siliziumoberflächen*. Master's thesis, Universität Duisburg-Essen, 2010.
- [63] H. Kawai and O. Narikiyo. Vibration of the Dimer on $Si(001)$ Surface Excited by STM Current. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 73(2):417–422, 2004.
- [64] P. S. Kirchmann and U. Bovensiepen. Ultrafast electron dynamics in $Pb/Si(111)$ investigated by two-photon photoemission. *Phys. Rev. B*, 78:035437, 2008.
- [65] P. S. Kirchmann, L. Rettig, X. Zubizarreta, V. M. Silkin, E. V. Chulkov, and U. Bovensiepen. Quasiparticle lifetimes in metallic quantum-well nanostructures. *Nature Physics*, advance online publication:–, August 2010.

- [66] P. S. Kirchmann, M. Wolf, J. H. Dil, K. Horn, and U. Bovensiepen. Quantum size effects in Pb/Si(111) investigated by laser-induced photoemission. *Phys. Rev. B*, 76:075406, 2007.
- [67] Ch. Kittel. *Einführung in die Festkörperphysik*. Oldenbourg, 9. auflage edition, 1991.
- [68] H. P. Klug. A Redetermination of the Lattice Constant of Lead. *J. Am. Chem. Soc.*, 68(8):1493–1494, 1946.
- [69] B. Krenzer, A. Hanisch, A. Duvenbeck, B. Rethfeld, and M. Horn-von Hoegen. Heat transport in nanoscale heterosystems: A numerical and analytical study. *Journal of Nanomaterial*, Article ID 590609:10, 2008.
- [70] B. Krenzer, A. Hanisch-Blicharski, P. Schneider, Th. Payer, S. Möllenbeck, O. Osmani, M. Kammler, R. Meyer, and M. Horn-von Hoegen. Phonon confinement effects in ultra-thin epitaxial bismuth films on silicon studied by time-resolved electron diffraction. *Phys. Rev. B*, 80(2):024307, Jul 2009.
- [71] B. Krenzer, A. Janzen, P. Zhou, D. von der Linde, and M. Horn-von Hoegen. Thermal boundary conductance in heterostructures studied by ultrafast electron diffraction. *New Journal of Physics*, 8:190, 2006.
- [72] J. Kulda, D. Strauch, P. Pavone, and Y. Ishii. Inelastic-neutron-scattering study of phonon eigenvectors and frequencies in Si. *Phys. Rev. B*, 50(18):13347–13354, Nov 1994.
- [73] Landolt-Börnstein. *Group III: Condensed Matter. New Series III/15c*. Springer, New York, 2005.
- [74] G. Le Lay. Physics and electronics of the noble-metal/elemental-semiconductor interface formation: A status report. *Surf. Sci.*, 132:169–204, September 1983.
- [75] V. G. Lifshits, A.A. Saranin, and A. V. Zoto. *Surface phases on silicon: preparation, structures and properties*. Wiley-Verlag, 1994.
- [76] M. Ligges. *Untersuchung der schnellen Gitteraufheizung in dünnen (Halb-)Metallfilmen mit Hilfe zeitaufgelöster Elektronenbeugung*. PhD thesis, Universität Duisburg-Essen, 2009.
- [77] L. Lottermoser, E. Landemark, D.-M. Smilgies, M. Nielsen, R. Feidenhans'l, G. Falkenberg, R. L. Johnson, M. Gierer, A. P. Seitsonen, H. Kleine, H. Bludau, H. Over, S. K. Kim, and F. Jona. New Bonding Configuration on Si(111) and Ge(111) Surfaces Induced by the Adsorption of Alkali Metals. *Phys. Rev. Lett.*, 80(18):3980–3983, May 1998.
- [78] H. Lüth. *Solid Surfaces, Interfaces and Thin Films*. Springer Verlag, fourth edition edition, 2001.
- [79] D. W. Lynch and W. R. Hunter. Introduction to the Data for Several Metals. *Handbook of Optical Constants of Solids*, 3:233–286, 1997.
- [80] R. M. Miwa, T. M. Schmidt, and G. P. Srivastava. Bi covered Si(111) surface revisited. *J. Phys.: Condens. Matter*, 15(17):2441, 2003.
- [81] S. Mizuno, Y. O. Mizuno, and H. Tochiara. Structural determination of indium-induced Si(111) reconstructed surfaces by LEED analysis: $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ and (4×1) . *Phys. Rev. B*, 67:195410, 2003.
- [82] S. Möllenbeck, A. Hanisch-Blicharski, P. Schneider, M. Ligges, P. Zhou, M. Kammler, B. Krenzer, and M. Horn-von Hoegen. Ultra-fast Time-Resolved Electron Diffraction of Strongly Driven Phase Transitions on Silicon Surfaces. *MRS Symp. Proc.*, 1230E:MM03–09, 2009.

- [83] W. Mönch. *Semiconductor Surfaces and Interfaces*. Springer Verlag, 3. auflage edition, 2001.
- [84] G. Mourou and S. Williamson. Picosecond electron diffraction. *Appl. Phys. Lett.*, 41:44, 1982.
- [85] R. A. Murrick, R. K. Raman, Y. Murooka, and C.-Y. Ruan. Photovoltage dynamics of the hydroxylated Si(111) surface investigated by ultrafast electron diffraction. *Phys Rev B*, 77(24):245329, Jun 2008.
- [86] P. Musumeci, J. T. Moody, and C. M. Scoby. Relativistic electron diffraction at the UCLA Pegasus photoinjector laboratory. *Ultramicroscopy*, 108(11):1450 – 1453, 2008. Proceedings of the Eleventh Conference on Frontiers of Electron Microscopy in Materials Science.
- [87] T. Nagao, S. Yaginuma, M. Saito, T. Kogure, J. T. Sadowski, T. Ohno, Hasegawa S., and T. Sakurai. Strong lateral growth and crystallization via two-dimensional allotropic transformation of semi-metal Bi films. *Surf. Sci.*, 590:L247–L252, 2005.
- [88] G. Nilsson and G. Nelin. Study of the Homology between Silicon and Germanium by Thermal-Neutron Spectrometry. *Phys. Rev. B*, 6(10):3777–3786, Nov 1972.
- [89] W. Nolting. *Grundkurs Theoretische Physik 6: Kapitel 4 Phasenübergänge*. Springer Verlag, 6. edition, 2007.
- [90] K. Oura, V. G. Lifshits, A. A. Saranin, A. V. Zotov, and M. Katayama. *Surface Science: An Introduction*. Springer Verlag, 1st edition edition, 2003.
- [91] H. Park and J. M. Zuo. Direct measurement of transient electric fields induced by ultrafast pulsed laser irradiation of silicon. *Appl. Phys. Lett.*, 94(25):251103, 2009.
- [92] R. L. Park and H. H. Madden Jr. Annealing changes on the (100) surface of palladium and their effect on CO adsorption. *Surf. Sci.*, 11(2):188 – 202, 1968.
- [93] R. Peierls. Zur Theorie der elektrischen und thermischen Leitfähigkeit von Metallen. *Annalen der Physik*, 396:121–148, 1930.
- [94] R. E. Peierls. *Quantum theory of solids*. Oxford, 1955.
- [95] T. Pelka. Zeitaufgelöste Reflexprofilanalyse von Wismut auf Silizium. Master's thesis, Universität Duisburg-Essen, 2008.
- [96] Y. Pennec, M. Horn-von Hoegen, X. Zhu, D. C. Fortin, and M. R. Freeman. Dynamics of an Ising Chain under Local Excitation: A Scanning Tunneling Microscopy Study of Si(100) Dimer Rows at 5 K. *Phys. Rev. Lett.*, 96(2):026102, Jan 2006.
- [97] A. Petkova. *Epitaktische Bleimonolagen auf Si(111)-Oberflächen: Struktur und Defekte*. PhD thesis, Universität Hannover, 2001.
- [98] A. Petkova, J. Wollschläger, H.-L. Günter, and M. Henzler. Formation and commensurate analysis of "incommensurate" superstructures of Pb on Si(111). *Surf. Sci.*, 471:11–20, 2001.
- [99] B. L. Qian and H. E. Elsayed-Ali. Electron pulse broadening due to space charge effects in a photoelectron gun for electron diffraction and streak camera systems. *J. Appl. Phys.*, 91(1):462–468, 2002.
- [100] J. Reimann. Master's thesis, Universität Duisburg-Essen, 2011.
- [101] B. C. Rethfeld. *Mikroskopische Prozesse bei der Wechselwirkung von Festkörpern mit Laserpulsen im Subpikosekundenbereich*. PhD thesis, Technische Universität Braunschweig, 1999.

- [102] J. M. Rowell, W. L. McMillan, and W. L. Feldmann. Phonon Spectra in Pb and Pb₄₀Tl₆₀ Determined by Tunneling and Neutron Scattering. *Phys. Rev.*, 178(3):897–899, Feb 1969.
- [103] S. V. Ryjkov, T. Nagao, V. G. Lifshits, and S. Hasegawa. Phase transition and stability of Si (111)-8×'2'-In surface phase at low temperatures. *Surf. Sci.*, 488:15–22, 2001.
- [104] S. Sakong and P. Kratzer. 2010.
- [105] A. A. Saranin, A. V. Zotov, V. G. Lifshits, M. Katayama, and K. Oura. Family of the metal-induced Si(111) 3 × 1 reconstructions with a top Si atom density of 4/3 monolayer. *Surf. Sci.*, 426(3):298–307, May 1999.
- [106] A. A. Saranin, A. V. Zotov, A. N. Tovpik, M. A. Cherevik, E. N. Chukurov, V. G. Lifshits, M. Katayama, and K. Oura. Composition and atomic structure of the Si(111)($\sqrt{31} \times \sqrt{31}$)-In surface. *Surf. Sci.*, 450(1-2):34–43, 2000.
- [107] S. Y. Savrasov and D. Y. Savrasov. Electron-phonon interactions and related physical properties of metals from linear-response theory. *Phys. Rev. B*, 54(23):16487–16501, Dec 1996.
- [108] R. E. Schlier and H. E. Farnsworth. Structure and Adsorption Characteristics of Clean Surfaces of Germanium and Silicon. *The Journal of Chemical Physics*, 30(4):917–926, 1959.
- [109] F. Schmitt, P. S. Kirchmann, U. Bovensiepen, R. G. Moore, L. Rettig, M. Krenz, J.-H. Chu, N. Ru, L. Perfetti, D. H. Lu, M. Wolf, I. R. Fisher, and Z.-X. Shen. Transient Electronic Structure and Melting of a Charge Density Wave in TbTe₃. *Science*, 321(5896):1649–1652, 2008.
- [110] P. Schneider. Zeitaufgelöste Elektronenbeugung an Pb und In Adsorbatlagen auf Si(111). Master's thesis, Universität Duisburg-Essen, 2008.
- [111] M.P. Seah and W.A. Dench. Quantitative Electron Spectroscopy of Surfaces: A Standard Data Base for Inelastic Mean Free Paths in Solids. *Surf. Interface Anal.*, 1:2–11, 1979.
- [112] T. Shibusaki, N. Nagamura, T. Hirahara, H. Okino, S. Yamazaki, W. Lee, H. Shim, R. Hobara, I. Matsuda, G. Lee, and S. Hasegawa. Phase transition temperatures determined by different experimental methods: Si(111)4 × 1 – In surface with defects. *Phys. Rev. B*, 81(3):035314, Jan 2010.
- [113] B. J. Siwick. *Femtosecond Electron Diffraction Studies of Strongly-Driven Structural Phase Transitions*. PhD thesis, University of Toronto, 2004.
- [114] B. J. Siwick, J. R. Dwyer, and R. J. D. Jordan, R. E. Miller. An Atomic-Level View of Melting Using Femtosecond Electron Diffraction. *Science*, 21:1382–1385, 2003.
- [115] D.R. Smith and F.R. Fickett. Low-Temperature Properties of Silver. *Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology*, 100:119–171, 1992.
- [116] G.P. Srivastava. Theory of semiconductor surface reconstruction. *Rep. Prog. in Phys.*, 60:561–613, 1997.
- [117] R. Stedman, L. Almqvist, and G. Nilsson. Phonon-Frequency Distributions and Heat Capacities of Aluminum and Lead. *Phys. Rev.*, 162(3):549–557, Oct 1967.
- [118] R. Stedman, L. Almqvist, G. Nilsson, and G. Raunio. Dispersion Relations for Phonons in Lead at 80 and 300 K. *Phys. Rev.*, 162(3):545–548, Oct 1967.
- [119] D. Strauch and Dorner B. Mayer, A.P. and. Phonon eigenvectors in Si determined by inelastic neutron scattering. *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter*, 78:405–410, 1990.

- [120] D. Strickland and G. Mourou. Compression of amplified chirped optical pulses. *Optics Communications*, 56(3):219 – 221, 1985.
- [121] G. Taban, M. P. Reijnders, S. C. Bell, S. B. van der Geer, O. J. Luiten, and E. J. D. Vredenburg. Design and validation of an accelerator for an ultracold electron source. *Phys. Rev. ST Accel. Beams*, 11(5):050102, May 2008.
- [122] G. Taban, M. P. Reijnders, B. Fleskens, S. B. van der Geer, O. J. Luiten, and E. J. D. Vredenburg. Ultracold electron source for single-shot diffraction studies. *Europhys. Lett.*, 91(4):46004, 2010.
- [123] T. Tabata, T. Aruga, and Y. Murata. Order-disorder transition on Si(001): $c(4\times 2)$ to (2×1) . *Surface Science Letters*, 179:L63–L70, 1987.
- [124] K. Takayanagi, Y. Tanishiro, S. Takahashi, and M. Takahashi. Structure Analysis of Si(111)- 7×7 Reconstructed Surface by Transmission Electron Diffraction. *Surf. Sci.*, 164:367–392, 1985.
- [125] D. Tang and H.E. Elsayed-Ali. Reflection high-energy electron-diffraction study of surface disorder and anomalous expansion of Pb(100). *Phys. Rev. B*, 50:18674, 1994.
- [126] R.E. Thorne. Charge-density-wave conductors. *Physics Today*, 49:42–47, 1996.
- [127] M. Tringides. persönliche Mitteilung.
- [128] Takashi Uchihashi, Tomonobu Nakayama, and Masakazu Aono. Substrate Dependent Low-Temperature Growth of Thin Ag Films: Study on Si(111)-In Surfaces. *Japanese Journal of Applied Physics*, 46(9A):5975–5980, 2007.
- [129] M. H. Upton, C. M. Wei, M. Y. Chou, T. Miller, and T.-C. Chiang. Thermal Stability and Electronic Structure of Atomically Uniform Pb Films on Si(111). *Phys. Rev. Lett.*, 93(2):026802–1, 2004.
- [130] T. van Oudheusden, E. F. de Jong, S. B. van der Geer, W. P. E. M. Op 't Root, O. J. Luiten, and B. J. Siwick. Electron source concept for single-shot sub-100 fs electron diffraction in the 100 keV range. *J. Appl. Phys.*, 102(9):093501, 2007.
- [131] K. J. Wan, X. F. Lin, and J. Nogami. Surface reconstructions in the Ag/Si(111) system. *Phys. Rev. B*, 47(20):13700–13712, May 1993.
- [132] K.J. Wan, T. Guo, W.K. Ford, and J.C. Hermanson. Low-energy electron diffraction studies of Si(111)- $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ -Bi system: Observation and structural determination of two phases. *Surf. Sci.*, 261(1-3):69 – 87, 1992.
- [133] B.E. Warren. *X-ray diffraction*. Dover, 1990.
- [134] M. Weinelt, M. Kutschera, Th. Fauster, and M. Rohlfing. Dynamics of Exciton Formation at the Si(100) $c(4\times 2)$ Surface. *Phys. Rev. Lett.*, 92:126801, 2004.
- [135] H. H. Weitering, D. R. Heslinga, and T. Hibma. Structure and growth of epitaxial Pb on Si(111). *Phys. Rev. B*, 45(11):5991, 1992.
- [136] S. Williamson, G. Mourou, and J. C. M. Li. Time-Resolved Laser-Induced Phase Transformation in Aluminum. *Phys. Rev. Lett.*, 52:2364–2367, 1984.
- [137] R.A. Wolkow. Direct observation of an increase in buckled dimers on Si(001) at low temperature. *Phys. Rev. Lett.*, 68(17):2636–2639, Apr 1992.

- [138] A. Q. Wu and X. Xu. Coupling of ultrafast laser energy to coherent phonons in Bismuth. *Applied Physics Letters*, 90:251111, 2007.
- [139] M. Yakes, V. Yeh, M. Hupalo, and M. C. Tringides. Self-organization at finite temperatures of the devil's staircase in Pb/Si(111). *Phys. Rev. B*, 69:224103, 2004.
- [140] H. W. Yeom, S. Takeda, E. Rotenberg, I. Matsuda, K. Horikoshi, J. Schaefer, C. M. Lee, S. D. Kevan, T. Ohta, T. Nagao, and S. Hasegawa. Instability and Charge Density Wave of Metallic Quantum Chains on a Silicon Surface. *Phys. Rev. Lett.*, 82:4898–4901, 1999.
- [141] Y.-F. Zhang, J.-F. Jia, T.-Z. Han, Z. Tang, Q.-T. Shen, Y. Guo, and Q.-K. Xue. Oscillatory electron phonon coupling in Pb/Si(111) deduced by temperature-dependent quantum well states. *Chinese Physics*, 14:1910, 2005.
- [142] Z. H. Zhang, B. Lin, X. L. Zeng, and H. E. Elsayed-Ali. Surface morphology of laser-superheated Pb(111) and Pb(100). *Phys. Rev. B*, 57:9262–9269, 1998.

Konferenzbeiträge

Eigene Vorträge:

1. S. Möllenbeck, D. Thien, P. Kury, K. R. Roos, D. Wall, M. Horn-von Hoegen, and F.-J. Meyer zu Heringdorf, „A PEEM Study of the Substrate Dependence of Pentacene Thin Film Growth on Silicon“, DPG Frühjahrstagung Berlin, 28. Februar 2008
2. S. Möllenbeck, B. Krenzer, A. Hanisch, T. Pelka, P. Schneider, and M. Horn-von Hoegen, „A Time Resolved Electron Diffraction Study of Lead Monolayers on Silicon“, European Science Foundation Summer School in Vilamoura, Portugal, 5.- 8. Juni 2008
3. S. Möllenbeck, A. Hanisch-Blicharski, B. Krenzer, P. Schneider, M. Kammler, and M. Horn-von Hoegen, „Ultra Fast Time Resolved Electron Diffraction Study of Adsorbates on Silicon Surfaces“, ECOSS 26 in Parma, Italien, 30. August- 4. September 2009
4. S. Möllenbeck, „Der Bofrost-Effekt“, Workshop des SFB 616 in Remagen, 6.- 9. September 2009
5. S. Möllenbeck, A. Hanisch-Blicharski, F. Klasing, P. Schneider, B. Krenzer, M. Kammler and M. Horn-von Hoegen, „Ultra Fast Time Resolved Electron Diffraction Study of Strongly Driven Phase Transitions on Silicon Surfaces“, MRS 2009 Fall Meeting in Boston, USA, 30. November- 2. Dezember 2009
6. S. Möllenbeck, „Time Resolved Electron Diffraction Studies: Dynamics at Surfaces after Electronic Excitation“, Institutsseminar IV. Physikalisches Institut, Universität Göttingen, 14. Januar 2010 (geladener Vortrag)
7. S. Möllenbeck, „Time Resolved Electron Diffraction Studies: Dynamics at Surfaces after Electronic Excitation“, Seminar Zernike Institute for Advanced Materials, Universität Groningen, Niederlande, 11. Juni 2010 (geladener Vortrag)
8. S. Möllenbeck, A. Kalus, A. Hanisch-Blicharski, B. Krenzer, P. Schneider, M. Kammler, and M. Horn-von Hoegen, „Ultra Fast Time Resolved Electron Diffraction Study of Pb/Si(1 1 1)“, ECOSS 27 in Groningen, Niederlande, 29. August- 3. September 2010

Eigene Poster:

1. S. Möllenbeck, B. Krenzer, A. Hanisch, T. Pelka, P. Schneider, and M. Horn-von Hoegen, „Ultrafast Time Resolved Electron Diffraction at Surfaces“, Ultrafast Surface Dynamics 6, Kloster Banz, 20.- 25. Juli 2008
2. S. Möllenbeck, A. Hanisch-Blicharski, T. Pelka, P. Schneider, M. Kammler, B. Krenzer, and M. Horn-von Hoegen, „Ultrafast Excitation and Deexcitation Dynamics of Adsorbates on Si-Surfaces: A Time Resolved Electron Diffraction Study“, Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft in Dresden, 22. – 27. März 2009
3. S. Möllenbeck, A. Hanisch-Blicharski, A. Kalus, B. Krenzer, M. Kammler, and M. Horn-von Hoegen, „Thermal Boundary Conductance of Bi/Si-Heterolayers: An Ultra-Fast Time-Resolved Electron Diffraction Study“, Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft in Regensburg, 21. – 26. März 2010
4. S. Möllenbeck, P. Schneider, J. Reimann, A. Hanisch-Blicharski, B. Krenzer, M. Kammler, and M. Horn-von Hoegen, „Ultra Fast Time Resolved Electron Diffraction Study of Strongly Driven

Phase Transitions on Silicon Surfaces“, ECOSS 27 in Groningen, Niederlande, 29.August-3.September 2010

5. und weitere Poster auf nationalen und internationalen Workshops des SFB 616

Sonstige Tagungsbeiträge:

1. A. Hanisch, B. Krenzer, S. Möllenbeck, T. Pelka, P. Schneider, and M. Horn- von Hoegen, „Thermal boundary resistance and discrete phonon spectrum of ultrathin Bi(111) heterolayers on Si(001): An ultrafast time resolved electron diffraction study“, 2nd Workshop on ab-initio phonon calculations, Cracow, 6. - 8. Dezember 2007 (Vortrag)
2. A. Hanisch, B. Krenzer, S. Möllenbeck, T. Pelka, P. Schneider, and M. Horn- von Hoegen, „Transient surface temperature evolution of ultrathin Bi-(111) heterolayers on Si(001) upon fs-laser excitation“, Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft in Berlin, 25. - 29. Februar 2008 (Poster)
3. B. Krenzer, A. Hanisch, S. Möllenbeck, T. Pelka, and M. Horn-von Hoegen, „Time-Resolved Electron Diffraction Studies on the Ultrafast Temperature Response of Bi and Pb on Si(111)“, Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft in Berlin, 25. - 29. Februar 2008 (Vortrag)
4. A. Hanisch, B. Krenzer, S. Möllenbeck, T. Pelka, P. Schneider, and M. Horn- von Hoegen, „Ultra-fast time resolved electron diffraction at surfaces: Electron-phonon coupling, heat transfer and discrete phonons in Bi(111)- heterofilms on Silicon“, European Science Foundation Summer School, Vilamoura (Portugal), 5.- 8. Juni 2008 (Vortrag)
5. A. Hanisch, S. Möllenbeck, T. Pelka, P. Schneider, M. Kammler, B. Krenzer, and M. Horn- von Hoegen, „Ultra-fast time resolved electron diffraction at surfaces: Electron-phonon coupling, heat transfer and discrete phonons in Bi(111)- heterofilms on Silicon“, Ultrafast Surface Dynamics 6, Kloster Banz, 20.- 25. Juli 2008 (Vortrag)
6. N. M. Buckanie, L. I. Chelaru, N. Rass, S. Möllenbeck, and F.-J. Meyer zu Heringdorf, „Time-Resolved and Non-Linear Photoemission Electron Microscopy on Ag-Nanoparticles Ultrafast Surface Dynamics 6, Kloster Banz, 20.- 25. Juli 2008 (Vortrag)
7. A. Hanisch-Blicharski, S. Möllenbeck, T. Pelka, P. Schneider, M. Kammler, B. Krenzer, and M. Horn-von Hoegen, „The cooling process on a picosecond timescale: from bulk to monolayer“, Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft in Dresden, 22. – 27. März 2009 (Poster)
8. M. Kammler, A. Hanisch-Blicharski, B. Krenzer, S. Möllenbeck, P. Schneider, and M. Horn-von Hoegen, „Heat transport beyond thermodynamic equilibrium“, Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft in Dresden, 22. – 27. März 2009 (Vortrag)
9. A. Hanisch-Blicharski, B. Krenzer, S. Möllenbeck, M. Ligges, P. Zhou, M. Kammler, and M. Horn-von Hoegen, „Transient cooling of ultrathin epitaxial Bi(111)-films on Si(111) upon femtosecond Laser excitation studied by ultrafast reflection high energy electron diffraction“, MRS 2009 Spring Meeting in San Francisco, USA, 13.- 17. April 2009 (Vortrag)
10. M. Kammler, S. Möllenbeck, A. Hanisch-Blicharski, A. Kalus, P. Schneider, B. Krenzer, and M. Horn-von Hoegen, „Ultrafast Time Resolved Electron Diffraction of Dynamics of Adsorbates on Silicon Surfaces“, The Banff Meeting on Structural Dynamics, Banff, Canada, 25.- 28.

Februar 2010 (Poster)

11. A. Kalus, S. Möllenbeck, P. Schneider, A. Hanisch-Blicharski, B. Krenzer, M. Kammler, and M. Horn-von Hoegen, „Ultra-Fast Time Resolved Electron Diffraction of Vibrational Dynamics in an Adsorbate Layer: ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$) Pb on Si(1 1 1)“, Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft in Regensburg, 21. – 26. März 2010 (Poster)
12. M. Kammler, S. Möllenbeck, A. Hanisch-Blicharski, A. Kalus, P. Schneider, B. Krenzer, and M. Horn-von Hoegen, „Ultrafast Time Resolved Electron Diffraction of Adsorbate Dynamics on Silicon Surfaces“, USD 7, Kroatien, 22.- 26. August 2010 (Vortrag)
13. A. Hanisch-Blicharski, S. Möllenbeck, A. Kalus, B. Krenzer, M. Kammler, and M. Horn-von Hoegen, „How fast cools a thin film? An Ultra-Fast Time-Resolved Electron Diffraction Study of Bi/Si-Heterolayers“, ECOSS 27 in Groningen, Niederlande, 29. August- 3. September 2010 (Poster)

Publikationen

1. F.-J. Meyer zu Heringdorf, L. I. Chelaru, S. Möllenbeck, D. Thien, M. Horn-von Hoegen, "Femtosecond photoemission microscopy", *Surf. Sci.* 601 (2007) 4700
2. P. Kury, K. R. Roos, D. Thien, S. Möllenbeck, D. Wall, M. Horn-von Hoegen, F.-J. Meyer zu Heringdorf, "Disorder-mediated ordering by self-interfacial effect in organic thin film growth of pentacene on silicon", *Org. Electronics* 9 (2008) 461
3. A. Hanisch, B. Krenzer, T. Pelka, S. Möllenbeck, and M. Horn-von Hoegen, "Thermal response of epitaxial thin Bi films on Si(001) upon femtosecond laser excitation studied by ultrafast electron diffraction" *Phys. Rev. B* 77, 125410 (2008)
4. B. Krenzer, A. Hanisch-Blicharski, P. Schneider, Th. Payer, S. Möllenbeck, O. Osmani, M. Kammler, R. Meyer, and M. Horn-von Hoegen, „Phonon confinement effects in ultrathin epitaxial bismuth films on silicon studied by time-resolved electron diffraction” *Phys. Rev. B* 80, 024307 (2009)
5. A. Hanisch-Blicharski, B. Krenzer, S. Möllenbeck, M. Ligges, P. Zhou, M. Kammler, M. Horn-von Hoegen, „Transient cooling of ultrathin epitaxial Bi(111)-films on Si(111) upon femtosecond Laser excitation studied by ultrafast reflection high energy electron diffraction” *MRS Symp. Proc. Spring 2009* (2010)
6. S. Möllenbeck, A. Hanisch-Blicharski, P. Schneider, M. Ligges, P. Zhou, M. Kammler, B. Krenzer, and M. Horn-von Hoegen, “Ultra-fast Time-Resolved Electron Diffraction of Strongly Driven Phase Transitions on Silicon Surfaces” *MRS Symp. Proc. Fall 2009* (2010)
7. S. Möllenbeck, D. Thien, and F.-J. Meyer zu Heringdorf, “The Interplay of Topography and Energy Dissipation in Pentacene Thin Films” (in Preparation)
8. S. Möllenbeck, A. Hanisch-Blicharski, P. Schneider, M. Kammler, B. Krenzer, and M. Horn-von Hoegen, “Adsorbate dependend Dynamics of the In/Si(111) (4×1) – (8×2) Phase Transition” (in Preparation)
9. S. Möllenbeck, A. Kalus, S. Sakong, P. Schneider, M. Kammler, P. Kratzer, and M. Horn-von Hoegen, “Trapped Phonon Modes in Lead Monolayers” (in Preparation)

Lebenslauf

Der Lebenslauf ist in der Online-Version aus Gründen des Datenschutzes nicht enthalten.

Danksagung

Am Ende dieser Arbeit möchte ich die Gelegenheit nutzen, mich bei allen zu bedanken, die direkt und indirekt zu dieser Arbeit beigetragen haben.

Ich möchte mich bei Prof. Dr. M. Horn-von Hoegen bedanken, dass er mir die Möglichkeit gegeben hat, meine Doktorarbeit in seiner Arbeitsgruppe und im Rahmen des Projektes B2 des SFB 616 durchzuführen.

Vielen Dank an meinen Teilprojektleiter Dr. Martin Kammler für seine Unterstützung und Diskussionsbereitschaft.

Dr. Boris Krenzer danke ich sehr für die Einarbeitung in das Projekt und seine ansteckende Faszination für die Physik, die wir untersuchen. Und vielen Dank für die Idee, den Indium-Phasenübergang zu untersuchen. Ich war mir lange nicht sicher, ob diese Idee ein Fluch oder ein Segen war!

Ein besonderer Dank geht an das ganze TR-RHEED-Team für die gute Zusammenarbeit und die vielen schönen Stunden im Labor und Büro: Dr. Anja Hanisch-Blicharski, Dipl.-Phys. Annika Kalus, Dipl.-Phys. Paul Schneider, Dipl.-Phys. Tobias Pelka, Dipl.-Phys. Friedrich Klasing, Jörg Reimann und Philip Kahl.

Orkhan Osmani möchte ich dafür danken, dass er immer Zeit für Diskussionen hat.

Bei der ganzen AG HvH möchte ich mich für die angenehme und produktive Arbeitsatmosphäre und bei den Mitarbeitern des SFB 616 für die tolle Kooperation bedanken.

Ohne die guten Seelen unserer AG bzw. des SFBs hätte so manches Experiment nicht sorgenfrei stattfinden können: Vielen Dank für die technische und organisatorische Unterstützung an Angela Poddig, Maria Dunke, Doris Steeger, Heinz Wolf und Lukas Kujawinski.

Vielen Dank an Annika Kalus für unsere tollen gemeinsamen Blei-Ergebnisse!

Anja Hanisch-Blicharski danke ich für die vielen schönen Stunden im Labor beim Messen oder Laserjustieren, beim Mittagessen, auf vielen spannenden Tagungen und auch mal beim Hochschulsport bedanken.

Vielen Dank an meine Korrektur-Leser Anja Hanisch-Blicharski, Boris Krenzer, Martin Kammler, Annika Kalus, Dirk Wall und Elli Pafel.

Darüber hinaus möchte ich mich an dieser Stelle bei den Menschen bedanken, die mich zur Physik gebracht und ermutigt haben ihr treu zu bleiben:

Harald Schütz, mein Physiklehrer von der ersten Physikstunde bis zur Abiturprüfung im Physik-Leistungskurs.

Meinen langjährigen Kollegen der AG Braslavsky und meinen Ausbildern am MPI für bioanorganische Chemie, die mir gezeigt haben, wie schön Grundlagenforschung sein kann.

Meiner ehemaligen Chefin Prof. Dr. Silvia E. Braslavsky, die in vielen Bereichen ein großes Vorbild für mich ist.

Ein besonderer Dank gilt meiner Mutter - ohne ihre Unterstützung hätte ich weder mein Physikstudium noch diese Doktorarbeit erfolgreich abschliessen können.

Meinem Verlobten Dirk Wall danke ich für seine fachliche und private Unterstützung während der letzten acht Jahre - Danke für alles!